This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

AKA
0427
.C

HARVARD UNIVERSITY.

LIBRARY

OF THE

MUSEUM OF COMPARATIVE ZOÖLOGY.

132

Exchange

April 4, 1899 – April 16, 1900.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

HUNDERTSIEBENTER BAND.

WIEN, 1898

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

CVII. BAND. ABTHEILUNG II. b.

JAHRGANG 1898. — HEFT I BIS X.

(MIT 4 TAFELN UND 9 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1898.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

INHALT.

	Seite
I. Sitzung vom 7. Jänner 1898: Übersicht	3
II. Sitzung vom 13. Jänner 1898: Übersicht	9
III. Sitzung vom 20. Jänner 1898: Übersicht	11
IV. Sitzung vom 3. Februar 1898: Übersicht	25
V. Sitzung vom 10. Februar 1898: Übersicht	27
VI. Sitzung vom 17. Februar 1898: Übersicht	29
VII. Sitzung vom 3. März 1898: Übersicht	77
VIII. Sitzung vom 10. März 1898: Übersicht	95
IX. Sitzung vom 17. März 1898: Übersicht	109
X. Sitzung vom 31. März 1898: Übersicht	135
XI. Sitzung vom 21. April 1898: Übersicht	165
XII. Sitzung vom 5. Mai 1898: Übersicht	209
XIII. Sitzung vom 12. Mai 1898: Übersicht	243
XIV. Sitzung vom 20. Mai 1898: Übersicht	257
XV. Sitzung vom 10. Juni 1898: Übersicht	259
XVI. Sitzung vom 16. Juni 1898: Übersicht	337
XVII. Sitzung vom 23. Juni 1898: Übersicht	338
XVIII. Sitzung vom 7. Juli 1898: Übersicht	343
XIX. Sitzung vom 14. Juli 1898: Übersicht	380
XX. Sitzung vom 13. October 1898: Übersicht	570
XXI. Sitzung vom 20. October 1898: Übersicht	577
XXII. Sitzung vom 3. November 1898: Übersicht	665
XXIII. Sitzung vom 10. November 1898: Übersicht	705
XXIV. Sitzung vom 17. November 1898: Übersicht	707
XXV. Sitzung vom 1. December 1898: Übersicht	813
XXVI. Sitzung vom 9. December 1898: Übersicht	816
XXVII. Sitzung vom 15. December 1898: Übersicht	817

Bamberger M. und *Landsiedl A.*, Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien 138

Blau F., Über neue organische Metallverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalliake. (I. Mittheilung) 767

Brauchbar M. und *Kohn L.*, Über Condensationsproducte der Aldehyde. (III. Mittheilung.) Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd 35

Digitized by Google

Seite

Chiari K., Über das γ-Amino-α-β-Propylenglykol 625
Cohn P., Über Morphinchinolinäther 127
Cordier v. Löwenhaupt V., Zur Kenntniss der dem Cinchonin isomeren Basen 510
Emich F., Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge. (II. Mittheilung.) (Mit 7 Textfiguren) . . 358
Fanto R., Über *o*-Phenylbenzaldehyd 638
Franke A. und *Kohn L.*, Die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes. (Experimentelle Revision der Literatur) 404
— Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol 578
Fränkel S., Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung. (II. Mittheilung.) Über die Reindarstellung der sogenannten Kohlehydratgruppe des Eiweisses 819
Friedlaender P., Über *o*-substituirte Alkylaniline 685
Goldschmiedt G., Über Tetrahydropapaverin 346
— und *Knöpfer G.*, Condensationen mit Phenylaceton. (II. Abhandlung) 455
Gregor G., Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung . . . 140
Hamburg A. M., Über einige neue Derivate der Gallussäure . . . 647
Hamburger A., Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon 476
Heidrich K., Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin 720
Henrich F., Über Derivate des Amidoorcins 532
Herzig J. und *Meyer H.*, Zur Kenntniss des Pilocarpidins 30
— Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate 111
— und *Schiff F.*, Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes. (II. Abhandlung) 116
— Über Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids 426
— Über Brasilin und Hämatoxylin. (IV. Abhandlung) 757
Hopfgartner K., Beitrag zur Kenntniss der Alkaloide von *Macleya cordata* R. Br. (Mit 1 Textfigur) 211
Jolles A. und *Neurath F.*, Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen 12
Kietaibl C., Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther 604
Kietreiber F., Über die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure (ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction) 709
Kohn L. und *Kulisch V.*, Zur Kenntniss des Strophantins. (I. Mittheilung) 437
— Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde. (Vorläufige Mittheilung) 572

Digitized by Google

Seite

Kolda E., Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal 667
Krczmař H., Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk 505
Lieben Ad., Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich 383
Lilienfeld M. und *Tauss S.*, Über das Glykol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd 79
— — Über das Aldol und Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd 96
Meyer H., Die Isomeren des Cantharidins. (II. Mittheilung) . . . 737
Murmann E., Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid 434
— Ein neuer Tiegel, der »Rohrtiegel«. (Mit 1 Textfigur) . . . 436
Popper M., Zur Kenntniss des Oroselons und Peucedanins . . . 325
Přibram R. und *Glücksmann C.*, Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (III. Mittheilung.) (Mit 2 Tafeln) 146
— — Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (IV. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel) 189
— — Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (V. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel) 199
Rosauer O., Über die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols 590
Schieber W., Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfates 262
Schrötter H., Zur Kenntniss der Albumosen. (IV. Mittheilung) . . 245
Schwarz L., Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenolderivate . 167
Seńkowski M., Über die Einwirkung der Reductionsmittel auf Cholsäure 5
Skraup Zd. H., Über die Acetylirung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure 507
Thalberg A., Über Propionaldol 182
Weidel H., Über das Methylphloroglucin 280
— und *Wenzel F.*, Über das 1,3,5-Triamido-2,4,6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin 293
— und *Wenzel F.*, Über das 2, 4-Dimethylphloroglucin . . 312

Digitized by Google

Digitized by Google

278.5

APR

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. I. BIS III. HEFT.

JAHRGANG 1898. — JÄNNER BIS MÄRZ.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

MIT 2 TAFELN.

WIEN, 1898.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 1. bis 3. Heftes Jänner bis März 1898 des CVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

I. Sitzung vom 7. Jänner 1898: Übersicht 3

Senkowski M., Über die Einwirkung der Reductionsmittel auf Cholsäure 5

II. Sitzung vom 13. Jänner 1898: Übersicht 9

III. Sitzung vom 20. Jänner 1898: Übersicht 11

Jolles A. und *Neurath F.*, Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen 12

IV. Sitzung vom 3. Februar 1898: Übersicht 25

V. Sitzung vom 10. Februar 1898: Übersicht 27

VI. Sitzung vom 17. Februar 1898: Übersicht 29

Herzig J. und *Meyer H.*, Zur Kenntniss des Pilocarpidins 30

Brauchbar M. und *Kohn L.*, Über Condensationsproducte der Aldehyde. (III. Mittheilung.) Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd 35

VII. Sitzung vom 3. März 1898: Übersicht 77

Lilienfeld M. und *Tauss S.*, Über das Glykol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd 79

VIII. Sitzung vom 10. März 1898: Übersicht 95

Lilienfeld M. und *Tauss S.*, Über das Aldol und Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd 96

IX. Sitzung vom 17. März 1898: Übersicht 109

Herzig J., Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate 111

— und *Schiff F.*, Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes. (II. Abhandlung) 116

Cohn P., Über Morphinchinolinäther 127

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. I. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 4 1899

I. SITZUNG VOM 7. JÄNNER 1898.

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 29. December v. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie, Herrn Dr. Constantin Ritter v. Höfler in Prag, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Ferner macht der Vorsitzende Mittheilung von dem am 13. December v. J. erfolgten Hinscheiden des auswärtigen correspondirenden Mitgliedes der mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe, Herrn Prof. Francesco Brioschi, Präsidenten der R. Accademia dei Lincei in Rom.

Die Mitglieder erheben sich gleichfalls zum Zeichen des Beileides von ihren Sitzen.

Der prov. Secretär bringt eine Zuschrift der k. u. k. Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums zur Kenntniss, in welcher der kaiserlichen Akademie für ihren Beschluss, die von S. M. Schiff »Pola« im Jahre 1892 östlich von Rhodus aufgefundene grösste Tiefe des Mittelmeeres in Anerkennung der Verdienste des verewigten Marine-Commandanten Freiherrn v. Sterneck um die Erforschung des Mittelmeeres fortan in ihren Publicationen als »Sterneck-Tiefe« zu bezeichnen, der Dank der k. u. k. Kriegs-Marine ausgesprochen wird.

Laut telegraphischer Nachricht ist S. M. Schiff »Pola« am 28. December v. J. zu viertägigem Aufenthalte in Massaua eingelangt. An Bord Alles wohl.

Digitized by Google

Herr E. Friedrich in Elbing übersendet eine Abhandlung: »Zur Entdeckung der therapeutischen O-Strahlen.«

Das w. M. Herr Hofrath Boltzmann überreicht eine im physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Prof. G. Jäger und Dr. St. Meyer, betitelt: »Bestimmung der Magnetisirungszahlen von Flüssigkeiten und deren Änderung mit der Temperatur« (III. Mittheilung).

Das w. M. Herr Hofrath v. Lang legt eine Abhandlung von Prof. Dr. W. Müller-Erzbach in Bremen vor, welche den Titel führt: »Über eine genaue Messung des Dampfdruckes bei der Dissociation wasserhaltiger Salze«.

Herr Dr. Michael Senkovski überreicht eine Arbeit aus dem Universitätslaboratorium für medicinische Chemie in Krakau: »Über die Einwirkung der Reductionsmittel auf Cholsäure«.

Digitized by Google

Über die Einwirkung der Reductionsmittel auf Cholsäure

von

Med. et Phil. Dr. **Michael Seńkowski,**

Assistent.

Aus dem Laboratorium für medicinische Chemie in Krakau.

In meiner früheren Mittheilung über die Cholsäure habe ich dieselbe als eine Orthophenylenverbindung charakterisirt, da sie durch weitgehende Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung Phtalsäure bildet.[1] Als nächstes Ziel des weiteren Studiums über Cholsäure stellte ich mir die Bestimmung der beiden Seitenketten, und dieses veranlasste mich, zuerst zu versuchen, die drei Hydroxylgruppen durch Reduction wegzuschaffen, um auf dieseWeise zu einer von Alkoholgruppen befreiten Carboxylsäure zu gelangen, deren weitere Bearbeitung schon wegen des vorausgesetzten grösseren Widerstandes gegen chemische Agentien mir leichter erschien.

In der mir zugänglichen Literatur habe ich nur zwei Arbeiten gefunden, die zu den wohlcharakterisirten Reductionsverbindungen führten; die eine von Mylius, der durch die Fäulniss der Galle oder reiner Cholsäuresalzlösung die um ein Sauerstoffatom ärmere Desoxycholsäure $C_{24}H_{40}O_4$ erhielt[2] und dessen Arbeit zur interessanten Polemik mit Latschinoff führte wegen der Behauptung des Letzteren, dass die Desoxycholsäure identisch mit der Choleïnsäure sei. Dieser Streit ver-

---

[1] Sitzungsber. der kais. Akad. der Wissenschaften in Wien, Bd. XCVII, Abth. II. b.

[2] Ber. der Deutschen chem. Ges. XIX, 369.

Digitized by Google

anlasste Vahlen zum Versuche, die Desoxycholsäure durch rein chemische Reductionsmittel, nämlich durch Einwirkung von Zinkstaub auf die Eisessiglösung der Cholsäure zu erhalten, und wirklich gelang es demselben, die Desoxycholsäure in grösserer Quantität darzustellen.[1] Da die Einwirkung des Zinkstaubes mir für meine Zwecke zu schwach erschien, griff ich zu einem stärkeren Reductionsmittel, namentlich zum Jodwasserstoff in Anwesenheit von rothem Phosphor.

10 *g* der reinen, krystallisirten, durch längeres Erhitzen auf 110° von Alkohol befreiten Cholsäure wurden im zugeschmolzenen Rohre oder sogar in einer Druckflasche mit der drei- bis vierfachen Menge rauchender Jodwasserstoffsäure und etwas mehr als der theoretischen Menge rothen Phosphors 24 Stunden auf 100° erhitzt. Die Säure schmolz zu einem durch Phosphor und Jod rothbraun gefärbten Kuchen, der sich leicht von der Jodwasserstoffsäure trennen liess. Der Kuchen wurde pulverisirt, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, in heissem Eisessig gelöst, vom überschüssigen Phosphor abfiltrirt und in viel Wasser gegossen. Es entstand ein weisser, käsiger Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt und mit Wasser gewaschen wurde. Das erhaltene Reductionsproduct erwies einen sauren Charakter, da es sich in verdünnter Kalilauge zu einer opalisirenden Flüssigkeit auflöste und sich aus der Lösung durch Salzsäure ausschied. Die mit Wasser bis zum Aufhören der Chlorreaction ausgewaschene Säure erwies sich aber jodhaltig und, da dieselbe amorph und durch kein Lösungsmittel zum Krystallisiren zu bringen war, konnte sie der Elementaranalyse nicht unterworfen werden. Um die Säure vom Jod zu befreien, wurde die rohe Eisessiglösung nach dem Abfiltriren von Phosphor mit Zinkstaub versetzt und einige Stunden im Wasserbade erhitzt. Die anfangs rothbraune Lösung entfärbte sich bald, und nachdem diese vom überschüssigen Zinkstaub abfiltrirt und in viel Wasser gegossen wurde, fiel das reine, jodfreie Product als voluminöser, weisser, käsiger Niederschlag. Der Niederschlag wurde auf dem Filter mit Wasser tüchtig ausgewaschen, schliesslich in eine Schale gebracht und mit

[1] Zeitschrift für phys. Chemie, XXIII, S. 99.

Digitized by Google

etwas Wasser erwärmt, wonach er sich zu einer gelblichen, spröden, harzähnlichen Masse zusammenballte.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz ergab:

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	$C_{24}H_{40}O_2$	$C_{24}H_{39}O\diagup O\diagdown C_{24}H_{39}O$
C	81·77	82·02	81·93	80	82·06
H	10·57	10·63	10·65	11·11	11·11

Die Differenzen, besonders im Wasserstoffgehalte, dürfen auf Verunreinigungen bezogen werden; übrigens zeigt die Elementaranalyse, dass wir es mit dem Anhydride der im freien Zustande nicht existirenden Monocarbonsäure $C_{24}H_{40}O_2$, mit dem Anhydride der Cholylsäure, zu thun haben.

Die gelblich gefärbte, spröde, amorphe, harzähnliche Masse löst sich in Eisessig, Alkohol, sehr leicht in Äther und Petroläther; aus heiss gesättigter Lösung scheidet sie sich in Tropfen oder mikroskopischen Kügelchen ab; das Bemühen aber, sie zur Krystallisation zu bringen, blieb erfolglos. Der Schmelzpunkt der trockenen Masse liegt bei 75—80°.

Das Anhydrid löst sich leicht in verdünnten Laugen zu einer opalisirenden, schwer filtrirbaren, alkalisch reagirenden Flüssigkeit, und aus dieser Lösung schied sich auf Zusatz von concentrirter Lauge das amorphe Kaliumsalz quantitativ aus. Dasselbe findet statt auch auf Zusatz von concentrirter Kochsalzlösung. Merkwürdig ist, dass cholylsaure Salze schon keinen bitteren Geschmack besitzen. Die Kaliumsalzlösung mit Baryumchlorid versetzt, ergab einen weissen, käsigen Niederschlag, der am Filter gewaschen, getrocknet und mit Alkohol oder Äther anhaltend extrahirt, freie Säure dem Lösungsmittel abgab. Die Blei-, Kupfer-, Silber-, Zink- und Calciumsalze rufen auch ähnliche Niederschläge hervor.

Behufs Esterificirung der Säure wurde das Anhydrid in absolutem Alkohol gelöst und die Lösung mit Chlorwasserstoff gesättigt. Nach einigen Stunden wurde das Gemisch in viel Wasser gegossen, das Ausgeschiedene in Äther gelöst, mit

Digitized by Google

verdünnter Kalilauge und Wasser gewaschen und der Äther abdestillirt. Die zurückgebliebene rothbraune, klebrige Masse — wahrscheinlich grösstentheils Äthylester der Säure — lud zur Elementaranalyse nicht ein.

Cholylsäureanhydrid mit äquivalenter Menge Bleisulphocyanats bei circa 250° geschmolzen, ergab reichliche Mengen Kohlenoxysulphids unter gleichzeitiger Ausscheidung des Schwefelbleis. Nachdem die Gasentwicklung zu Ende war, wurde die erkaltete Schmelze mit Äther extrahirt und nach dem Abdampfen des letzteren wurde eine dunkel gefärbte amorphe Masse erhalten, die schon dem Ansehen nach stark verunreinigt schien. Dieselbe war unlöslich in kalter Kalilauge, aber mit alkoholischer Kalilösung gekocht, bildete sie Cholylsäure zurück unter gleichzeitiger Ausscheidung von Ammoniak.

Die Versuche, das unreine Nitril zu reinigen, oder durch Reduction in ein Amin zu überführen, blieben erfolglos. Die Reduction mit Natrium in Alkohollösung, mit Zinkstaub in Eisessig, mit Zinn und Salzsäure in Alkohollösung ergaben kein basisches Product.

Brom wirkt auf Cholylsäureanhydrid, in Schwefelkohlenstoff gelöst, sehr langsam unter Entwickelung von Bromwasserstoff, rascher im directen Sonnenlichte. Concentrirte Salpetersäure mit Schwefelsäure bilden ein nicht näher untersuchtes Nitroproduct. Die Nitro- und Bromsubstitutionsverbindungen beabsichtige ich in der nächsten Abhandlung zu beschreiben.

Digitized by Google

II. SITZUNG VOM 13. JÄNNER 1898.

Das Curatorium der Schwestern Fröhlich-Stiftung in Wien übermittelt die diesjährige Kundmachung über die Verleihung von Stipendien und Pensionen aus dieser Stiftung zur Unterstützung bedürftiger und hervorragender schaffender Talente auf dem Gebiete der Kunst, Literatur und Wissenschaft.

Das w. M. Herr Hofrath Director A. v. Kerner überreicht eine Abhandlung von Prof. Dr. J. Steiner, betitelt: »Prodromus einer Flechtenflora des griechischen Festlandes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine von Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und Ed. Valenta in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Das Linienspectrum des Siliciums«.

Das w. M. Herr Obersanitätsrath Prof. A. Weichselbaum überreicht eine Arbeit aus dem pathologisch-anatomischen Institute der Wiener Universität von den Doctoren L. Austerlitz und K. Landsteiner: »Über die Bakteriendichtigkeit der Darmwand«.

Das w. M. Herr Prof. G. v. Escherich überreicht eine Abhandlung von Herrn K. Carda in Brünn: »Zur Geometrie auf Flächen constanter Krümmung«.

Das w. M. Sigmund Exner legt folgende zwei Abhandlungen vor:

1. »Die physiologische Rolle der Anastomosa zwischen N. laryngeus superior und N. laryngeus inferior«, Dr. G. Sluder aus St. Louis (U. S.)

Digitized by Google

2. »Experimentelle Untersuchungen über die centripetale Leitung des N. laryngeus inferior«, von Dr. L. Réthi in Wien.

Schliesslich überreicht der Vorsitzende, Vicepräsident Prof. E. Suess, eine Abhandlung von Prof. Dr. J. v. Siemiradzki in Lemberg unter dem Titel: »Geologische Reisebeobachtungen in Südbrasilien«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Binder W., Theorie der unicursalen Plancurven vierter bis dritter Ordnung in synthetischer Behandlung. Leipzig, 1896; 8°.

Fritsche H., Observations magnétiques sur 509 lieux faites en Asie et en Europe pendant la période de 1867—1894. St. Petersburg, 1897; 8°.

Haeckel E., Natürliche Schöpfungs-Geschichte. I. Theil. Allgemeine Entwickelungs-Lehre. (Transformismus und Darwinismus.) 8°. II. Theil. Allgemeine Stammes-Geschichte. (Phylogenie und Anthropogenie.) Berlin, 1898; 8°.

Lendenfeld R. v., Die Clavulina der Adria. Halle, 1896; 4°.

Schiaparelli G. V., Osservazioni astronomiche e fisiche sull' asse di rotazione e sulla topografia del planeta Marte. Memoria quinta. Roma, 1897; 4°.

Werchratzki J., Abriss der Somatologie. Lemberg, 1897; 8°.

Digitized by Google

III. SITZUNG VOM 20. JÄNNER 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. a, Heft V und VI (Mai und Juni 1897).

Der Bürgermeister in Bombay, Herr P. C. H. Snow, übermittelt der kaiserlichen Akademie seinen gedruckten Bericht über den Ausbruch der Bubonenpest 1896/1897.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Hann in Graz übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Beiträge zu den Grundlagen einer Theorie der täglichen Oscillation des Barometers«.

Herr Dr. Alfred Burgerstein übersendet eine Abhandlung: »Beiträge zur Kenntniss der Holzstructur der Pomaceen«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung des c. M. Prof. J. v. Hepperger in Graz: »Bahnbestimmung des Biela'schen Kometen aus den Beobachtungen während der Jahre 1826 und 1832«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine Arbeit von Dr. Adolf Jolles und Dr. Friedrich Neuwirth in Wien: »Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosporsäuremengen«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak legt namens der Commission für die petrographische Erforschung der Centralkette der Ostalpen den Bericht über die Aufnahme im Jahre 1897 vor.

Digitized by Google

Beiträge zur quantitativen Bestimmung sehr geringer Phosphorsäuremengen

von

Dr. **Adolf Jolles** und Dr. **Friedrich Neurath.**

Zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure sind mannigfache Methoden vorgeschlagen worden. Für gewichtsanalytische Bestimmungen sucht man sie im Allgemeinen in einer Form abzuscheiden, in der man sie schliesslich als phosphorsaures Ammonmagnesium fällen und als pyrophosphorsaures Magnesium wägen kann. Dabei ist meistens vorher eine Abscheidung der Phosphorsäure in salpetersaurer Lösung durch molybdänsaures Ammon nothwendig, wie sie zuerst von Sonnenschein (J. pr. Ch., 53, 339) für die quantitative Bestimmung empfohlen wurde. Der gelbe Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon ist vorerst von Svanberg und Struve beobachtet (J. pr. Ch., 44, 256; 61, 449) und von diesen und vielen anderen analysirt worden. Die Bedingungen seiner Bildung hat Hundeshagen (Z. an. Ch., 1889, 141) methodisch festgestellt und die Ursachen aufgeklärt, welche bei seiner Abscheidung einen störenden Einfluss nehmen können. Später hat Dr. Woy (Ch. Z., 1897, 440) angegeben, dass Ammonnitrat nicht etwa nur die Ausfällung dieses Niederschlages begünstige, sondern bei derselben absolut nothwendig sei, während Herting (Ch. Z., 1897, 137) gefunden hat, dass die Anwesenheit von Ammonnitrat gar keine Vortheile bietet. Für das Nachwaschen des Niederschlages empfiehlt derselbe (Ch. Z., 1897, 138) saures schwefelsaures Ammon [$10(NH_4)_2.SO_4 + 20\,cm^3$ H_2SO_4 conc. und $1\,l$ H_2O], während Wagner und Andere (Z. an. Ch., 19, 444) der verdünnten Fällungsflüssigkeit,

Digitized by Google

Stünkel, E. Richters und Andere (Z. an. Ch., 1882, 263) einer schwach mit Salpetersäure angesäuerten Lösung von salpetersaurem Ammon sich bedienen. Die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdän- und Magnesiamethode liefert wohl genaue und zuverlässige Resultate, sie ist jedoch langwierig und für sehr geringe Phosphorsäuremengen kaum verwendbar. Zu ihrer Vereinfachung wurde directe Wägung des Molybdänniederschlages in Vorschlag gebracht, so von Eggertz (Z. pr. Ch., 79, 496), Meineke (Rep. an. Ch., 5, 153) und Anderen, doch scheitern diese Methoden daran, dass schwer ein Niederschlag von constanter Zusammensetzung erhalten wird. Weitere Methoden beruhen darauf, dass man in dem Molybdänniederschlag den Gehalt an Ammoniak durch Destillation mit Natronlauge und Titration mit Schwefelsäure bestimmt (Z. an. Ch., 26, 583). Auch eine colorimetrische (Z. an. Ch., 1882, 512) und Titrationsmethode ist in Vorschlag gebracht worden, über deren Zuverlässigkeit wir in der Literatur keine befriedigenden Angaben finden. Wir haben es uns zur Aufgabe gemacht, Methoden zu finden, welche bei einfacher und kurzer Ausführung besonders geeignet sind, sehr geringe Mengen von Phosphorsäure zu ermitteln, und erlauben uns, nachstehend über unsere Versuchsergebnisse zu berichten.

Versuch I.

Princip: Lösung des gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammon in kohlensaurem Natron, und colorimetrische Bestimmung des Ammons.

Die Angaben über die Zusammensetzung des gelben Niederschlages sind verschiedene, das Verhältniss von Ammoniak zu Phosphorsäure jedoch geben die verschiedenen Autoren gleich an. Wir haben denselben nach dieser Richtung hin analysirt und die Thatsache bestätigt gefunden, dass darin 6 Mol. Ammoniak 1 Mol. Phosphorsäureanhydrid entsprechen. Wir suchten jedes andere Ammonsalz ausser dem zur Fällung nothwendigen molybdänsauren Ammon zu vermeiden, besonders aber das Nachwaschen des gelben Niederschlages ohne Ammonsalze durchzuführen. 100 cm^3 einer Natriumphosphatlösung, welche 0·1 g P_2O_5 enthielten, wurden mit

Digitized by Google

100 cm^3 einer Lösung von molybdänsaurem Ammon gefällt. (Die Lösung wurde bereitet, indem 150 g krystallisirtes Salz in 1 l Wasser gelöst und diese Flüssigkeit in 1 l reine Salpetersäure gegossen wurde.)

Die Fällungen wurden auf dem Wasserbade bei circa 60° vorgenommen und nach mehrstündigem Stehen filtrirt; es wurde theils mit, theils ohne Zusatz von Ammonnitrat gearbeitet und der Niederschlag, wie bisher üblich, mit einer Mischung von 3 Theilen Wasser und 1 Theil Molybdänlösung gewaschen, in Ammoniak gelöst, durch Magnesiamischung gefällt und als pyrophosphorsaure Magnesia gewogen. Unsere zahlreichen Vergleichsanalysen haben im Mittel ergeben:

100 cm^3 Phosphatlösung, direct mit Magnesiamixtur gefällt ..... 0·097 g P_2O_5
100 cm^3 Phosphatlösung bei Anwesenheit von Ammonnitrat als Molybdat und dann mit Magnesiamixtur gefällt ..... 0·0967 g
100 cm^3 Phosphatlösung, direct mit Molybdat und dann mit Magnesiamixtur ..... 0·0966 g

In zweiter Linie handelte es sich darum, ein Waschmittel für den Niederschlag zu finden, das kein Ammonsalz enthält und überdies das überschüssige molybdänsaure Ammon auswäscht. Es wurde versucht: Warmes und kaltes Wasser, eine 10%ige Salpetersäure und endlich eine Mischung aus gleichen Theilen eines 45%igen Alkohols und einer 10%igen Salpetersäure, wobei sich, wie folgende Daten zeigen, das Letztere am besten bewährte.

	P_2O_5
Ursprüngliche Lösung enthielt	0·0961 g
Nach Waschen mit kaltem Wasser resultirte	0·0855 g
» » » warmem Wasser resultirte	0·0831 g
» » » verdünnter Salpetersäure resultirte	0·0918 g
» » » Salpetersäure-Alkohol resultirte ..	0·0946 g

Der gelbe Niederschlag wurde so lange mit Salpetersäure-Alkohol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Ammoniakreaction mehr zeigte und überhaupt keinen Abdampfrückstand

Digitized by Google

mehr hinterliess. Der so gewaschene Niederschlag wurde mit einer 10%igen Sodalösung von 60° C., welche absolut ammoniakfrei war, aufgelöst und im Filtrate mit Nessler'schem Reagens die Ammoniakreaction angestellt.

Resultate.

In der Lösung vorhanden: P_2O_5	Gefunden P_2O_5	Differenz P_2O_5	Differenz P_2O_5
0·005 *g*	0·0035 *g*	0·0015 *g*	30%
0·001	0·0007	0·0003	30
0·0005	0·00035	0·00015	30
0·0004	0·0003	0·0001	25
0·0003	0·00025	0·00005	16·6
0·0001	0·00007	0·00003	30
0·00005	0·000025	0·000025	50

Diese Methode ergibt somit nicht ganz befriedigende Resultate, so dass wir dieselbe, abgesehen davon, dass ihre Durchführung relativ viel Zeit erfordert, nicht empfehlen können.

Versuch II.

Princip: Lösen des gelben Phosphormolybdat-Niederschlages in Ammoniak, Abdampfen auf dem Wasserbade und colorimetrische Ammoniakbestimmung in dem wiedergelösten Rückstande.

Löst man den gelben Niederschlag in Ammoniak und dampft die Lösung auf dem Wasserbade ab, so bleibt ein weisses Salz zurück, dessen Analyse ergab:

NH_3 . . . . . 11·852%
P_2O_5 . . . . . 3·801
MoO_3 . . . . . 77·826
H_2O . . . . . 6·521,

dem somit die Formel zukommen dürfte:

$$(NH_4)_3PO_4 . 5(NH_4)_2Mo_2O_7.$$

Für diese Formel ergibt sich aus der Berechnung folgende procentige Zusammensetzung:

Digitized by Google

NH_3 .....11·952%
P_2O_5 ..... 3·84
MoO_3 .....77·87
H_2O ..... 6·32.

In ammoniakalischer Lösung verhält sich dieses Salz als Mischung von phosphorsaurem und molybdänsaurem Ammon, wissen wir doch, dass Magnesiamixtur daraus direct und quantitativ die Phosphorsäure fällt. Aus concentrirten ammoniakalischen Lösungen dieses Salzes krystallisirt molybdänsaures Ammon in schönen monoclinen Krystallen aus. Wird die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft, so bleibt das erwähnte weisse Salz zurück, das saure Eigenschaften zeigt und dessen Ammoniakgehalt 11·952% beträgt. In Lösungen mit geringem Gehalte an Natriumphosphat haben wir die Fällung mit molybdänsaurem Ammon vorgenommen und den gelben Niederschlag mit Alkohol von 60%, nicht aber mit Salpetersäure gewaschen, weil sonst beim Lösen mit Ammoniak salpetersaures Ammon entstehen würde. Der so gewaschene Niederschlag wurde in Ammoniak gelöst, das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit Nessler's Reagens auf Ammoniak geprüft. Auch diese Methode gab nicht zufriedenstellende Resultate, wie aus einigen nachstehend angegebenen Beleganalysen hervorgeht.

P_2O_5	Gefunden	Differenz	P_2O_5
0·005 *g*	0·004 *g*	0·001 *g*	20%
0·001	0·0008	0·0002	20
0·0005	0·00045	0·00005	10
0·0004	0·0003	0·0001	25
0·0005	0·00025	0·00005	16·6

Eigenschaften des Salzes von der Zusammensetzung $(NH_4)_3PO_4 . 5(NH_4)_2Mo_2O_7$.

Das durch Auflösen des gelben Niederschlages in Ammoniak und Abdampfen der Lösung erhaltene weisse Salz zeigt sehr interessante Eigenschaften, die, soweit wir aus der Literatur

Digitized by Google

entnommen haben, als bisher nicht bekannt anzusehen sind. Zunächst war eine Reihe sehr empfindlicher Farbenreactionen zu beobachten, welche eine circa $0 \cdot 1\%$ ige wässerige Lösung des Salzes mit den Salzen der meisten Schwermetalle ergibt, Reactionen, die das phosphorsaure Ammon ebensowenig wie das molybdänsaure Ammon für sich allein zeigen. Durch diese Beobachtung wird gleichzeitig bestätigt, dass das von uns analysirte Salz von obiger Zusammensetzung nicht als ein moleculares Gemisch, sondern als eine chemische Verbindung anzusehen ist. In nachstehender Tabelle sind die charakteristischen Farbenreactionen dieses Salzes verzeichnet, und die bekannten Reactionen mit phosphorsaurem Ammon und molybdänsaurem Ammon vergleichsweise angeführt, welche Beobachtungen in Reagensgläschen, und zwar in Schichten von circa 20 cm^3 gemacht wurden.

Lösung $A = 0 \cdot 1\%$ ige Lösung des weissen Salzes.
Lösung $B = 0 \cdot 1\%$ ige Lösung von phosphorsaurem Ammon.
Lösung $C = 0 \cdot 1\%$ ige Lösung von molybdänsaurem Ammon.

1 cm^3 einer 1% igen Lösung von	10 cm^3 der Lösung A	10 cm^3 der Lösung B	10 cm^3 der Lösung C
Cobaltnitrat	braunrothe Färbung ohne Niederschlag	violblauer Niederschlag	Farbe des Cobaltsalzes
Nickelsulfat	hellgrüne Färbung ohne Niederschlag	grünlichweisser Niederschlag	Farbe des Nickelsalzes
Bleinitrat	stark opalisirende Trübung	weisser Niederschlag	stark opalisirend
Manganchlorid	bräunlichgelbe Färbung ohne Niederschlag	bräunlichweisser Niederschlag	bräunliche Trübung
Zinksulfat	gelbgrüne Färbung ohne Niederschlag	weisser Niederschlag	Trübung
Eisensulfat	blaugrüne Färbung ohne Niederschlag	grünlicher Niederschlag	grünlicher Niederschlag
Eisenchlorid	intensive gelbe Färbung	rothbrauner Niederschlag	
Kupfersulfat	Smaragdgrüne Färbung	grüner Niederschlag	Kupferfärbung

Digitized by Google

Die empfindlichste Reaction ist die blaugrüne Färbung mit Ferrosalzen, auf welche wir, wie nachstehend unter Versuch III ausgeführt ist, eine quantitative colorimetrische Bestimmung der Phosphorsäure zu basiren versuchten. Von der wässerigen Lösung des weissen Salzes möchten wir noch vorher erwähnen, dass sie mit Formaldehyd gekocht einen gelben flockigen Niederschlag gibt, der mit Acetaldehyd und Benzaldehyd nicht zu beobachten war, und dass sie organischen Säuren gegenüber ein eigenthümliches Verhalten zeigt. Während sie nämlich mit Ameisensäure und deren Homologen, mit Oxalsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure erwärmt, Gelbfärbung gibt, zeigt sie dieselbe mit Äpfel-, Wein-, Citronensäure und anderen Oxysäuren nicht, so dass anzunehmen ist, dass Oxysäuren überhaupt sich darin zu den anderen Säuren anders verhalten. Zu bemerken ist, dass die Salicylsäure auffallenderweise eine besonders intensive Gelbfärbung gibt.

Versuch III.

Princip: Lösen des gelben Phosphormolybdat-Niederschlages in Ammoniak, Abdampfen auf dem Wasserbade und colorimetrische Bestimmung des wiedergelösten Rückstandes mit Eisenoxydulsalz.

Die Abscheidung des gelben Niederschlages, das Nachwaschen mit Alkohol, Lösen mit Ammoniak und Abdampfen wurde gleichwie bei Versuch II vorgenommen. Ein Nachwaschen mit Salpetersäure musste vermieden werden, weil Ammoniumnitrat, das beim nachherigen Auflösen des Niederschlages mit Ammoniak entstehen würde, die Farbenreaction mit Eisenoxydulsalzen stark beeinträchtigt. Die Abdampfrückstände verschiedener Bestimmungen wurden in gleich weiten Gläschen auf 20 cm^3 gelöst und mit 1 cm^3 einer 5% igen Ferrosulfatlösung versetzt. Die vergleichenden Bestimmungen wurden mit einer $^1/_2$% igen und noch verdünnteren Lösungen des dargestellten Salzes angestellt. Das weisse Salz löst sich zu circa 2·3% im Wasser, derartige Lösungen sind nicht lange haltbar, erst Lösungen mit höchstens $^1/_2$% halten sich in dunklen Flaschen einige Wochen unverändert. Die Resultate waren nicht genau genug, und zwar ist die Bestimmung dadurch beeinträchtigt, dass die blaugrüne Färbung sich leicht verändert,

Digitized by Google

wobei die von der Flüssigkeit angenommene Farbennüance das Gesammtresultat schon wesentlich zu beeinträchtigen vermag, doch bleibt die Farbenreaction des Salzes mit Eisenoxydulsalzen eine für colorimetrische Bestimmungen verwendbare in dem Falle, wenn es sich darum handelt, im Wasser oder dem Mineralwasser Eisenoxydulsalze auf schnellem Wege an Ort und Stelle zu bestimmen.

Die Empfindlichkeit der Reaction ist nämlich eine sehr bedeutende und beträgt 0·00004 *g* P_2O_5 in 20 *cm*³ Wasser.

Versuch IV.

Princip: Directe colorimetrische Bestimmung mit Kalium- oder Natriummolybdat.

Colorimetrische Bestimmungen der Phosphorsäure sind bereits mit Ammonmolybdat vorgeschlagen worden, und zwar von Nördlinger (Pharm. Centralh. 35, 170) und von Lepierre (Bull. Soc. Chin. 15, 1213—17), doch haben dieselben nach unseren Versuchen den Nachtheil, dass sie nicht empfindlich genug und überdies schwer zu differenziren sind, weil bei denselben die Färbungen schon nach kurzer Zeit Trübungen zeigen, die die Beobachtung sehr erschweren, und weil ferner eine Erhöhung der Temperatur, mit welcher die Farbenintensität und damit die Empfindlichkeit der Methode zunehmen soll, den Eintritt der Trübung beschleunigt.

Es entstehen hingegen mit Kalium- und Natriummolybdat bei geringer Menge von phosphorsauren Salzen nur gelbe Färbungen, welche mit der Temperatur an Intensität zunehmen.

Beide Salze erweisen sich als sehr empfindlich, und erreichen die Färbungen bei circa 80° das Maximum an Intensität; in einer Flüssigkeitsmenge von 20 *cm*³ sind noch 0·000025 *g* P_2O_5 in der Kälte und 0·0000025 *g* P_2O_5 in der Wärme erkennbar, und hat es sich gezeigt, dass die durch das Kaliumsalz hervorgerufenen Färbungen voller und schärfer hervortreten und reiner in der Färbung sind als die mit Natriummolybdat. Zur Ausführung der colorimetrischen Bestimmung der Phosphorsäure geht man am besten in der Weise vor, dass man von der zu untersuchenden farblosen Flüssigkeit 20 *cm*³

Digitized by Google

in ein Reagensglas bringt und mit Lösungen, deren Phosphorsäuregehalt in 20 cm^3 bekannt ist,[1] vergleicht, nachdem man die gleiche Menge Reagens zugesetzt und gleichmässig auf circa 80° C. erwärmt hat. Diese Methode gestattet genau Differenzirungen zwischen 0·001, 0·00075, 0·0005, 0·00025, 0·0001, 0·000075, 0·00005, 0·000025, 0·00001, 0·0000075, 0·000005 und 0·0000025.

Enthält die Lösung mehr als 0·001 g P_2O_5 in 20 cm^3, dann tritt nach kurzem Stehen eine Trübung ein, so dass für Phosphorsäuremengen von über 0·001 g P_2O_5 in 20 cm^3 der zu untersuchenden Flüssigkeit die Methode nicht mehr oder erst nach entsprechender Verdünnung verwendbar ist. Mit Rücksicht darauf, dass die Methode nur zur Bestimmung so geringer Phosphorsäuremengen dienen soll, deren gewichtsanalytische Bestimmung sehr zeitraubend und nicht einwandfrei erscheint, glauben wir, die Methode zur Bestimmung von Phosphorsäuremengen unter 0·001 g P_2O_5 als eine schnell ausführbare und genügend zuverlässige Methode empfehlen zu können. Nach unseren bisherigen Versuchen dürfte die Methode ganz gute Dienste leisten zur Bestimmung der P_2O_5 im Blute intra vitam, wo nur sehr geringe Blutmengen leicht entnommen werden können, ferner zur Bestimmung der P_2O_5 in Nahrungsmitteln, die nur geringe Mengen davon enthalten, wie z. B. in Bier, Wein und Milch etc., endlich zur Bestimmung der Phosphorsäure im Wasser, in dem sie ebenfalls in der Regel nur in minimalen Mengen vorhanden ist. Die Bedingungen für die Verwendbarkeit der Methode zu speciellen Zwecken des Näheren festzustellen, behalten wir uns noch vor und werden zur Zeit darüber berichten.

Was die allgemeine Ausführung dieser Methode betrifft, bedienen wir uns einer salpetersauren Lösung von reinstem Kaliummolybdat (bezogen von E. Merck in Darmstadt), hergestellt durch Auflösen von 8 g des Salzes in 50 cm^3 Wasser und Vermischen dieser Lösung mit 50 cm^3 einer chemisch reinen Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht; 100 cm^3

[1] Beim Aufbewahren im Dunklen halten sich diese Vergleichslösungen einige Zeit unverändert.

Digitized by Google

dieser Lösung sind nothwendig für 0·1 *g* P_2O_5, so dass für Mengen unter 0·001 *g* 1 *cm*³ des Reagens genügt. Die auf P_2O_5 zu prüfenden Lösungen müssen farblos und klar sein. Die zu prüfende Flüssigkeit wird in einem Reagensgläschen auf 20 *cm*³ gefüllt, 1 *cm*³ des Reagens zugefügt und auf circa 80° erwärmt. In gleichen Gläschen desselben Querschnittes wurden je 20 *cm*³ Natriumphosphatlösung, deren Gehalt an P_2O_5 aufeinanderfolgend beträgt: 0·001, 0·00075, 0·0005 etc., mit je 1 *cm*³ der Lösung versetzt und zugleich in einem für die gleichzeitige Erwärmung einer Reihe von Reagensgläsern geeigneten Wasserbade auf circa 80° erwärmt und dann die zu untersuchende Flüssigkeit mit den Vergleichslösungen der Reihenfolge nach verglichen. Aus der Vergleichung resultirt leicht, ob die Farbennüance vollkommen mit einer der Gläschen übereinstimmt, oder ob dieselbe, im Falle sie zwischen zwei aufeinanderfolgende Färbungen zu liegen kommt, der einen oder der anderen näher oder ungefähr in der Mitte liegt. Man ist nach dieser Methode im Stande, den Phosphorsäuregehalt innerhalb der erwähnten Grenzen mit ziemlicher Genauigkeit festzustellen.

Von unseren zahlreichen Versuchen erlauben wir uns einige Beleganalysen bekannt zu geben:

Vorhanden P_2O_5 in Gramm	Gefunden P_2O_5 in Gramm	Differenz in Gramm
0·001	0·001	0
0·00085	zwischen 0·001 und 0·00075, näher zu 0·00075 0·000812	0·000038
0·00061	zwischen 0·00075 und 0·0005 in der Mitte 0·000625	0·000015
0·0005	0·0005	0
0·0004	zwischen 0·0005 und 0·00025 näher zu 0·0005 0·000437	0·000037
0·0003	zwischen 0·0005 und 0·00025 näher zu 0·00025 0·000312	0·000012

Digitized by Google

Vorhanden P_2O_5 in Gramm	Gefunden P_2O_5 in Gramm	Differenz in Gramm
0·00022	0·00025	0·00003
0·00016	zwischen 0·00025 und 0·0001 näher zu 0·0001 0·000138	0·000022
0·0001	0·0001	0
0·00006	zwischen 0·000075 und 0·00005 0·0000625	0·0000025

Wie aus diesen Daten hervorgeht, liefert unsere Methode genügend genaue Resultate.

Wir machen darauf aufmerksam, dass die Gegenwart von anorganischen Salzen, wie sie z. B. meist nur in kleinen Mengen in einem natürlichen Wasser vorzukommen pflegen, auf die Farbennüance keinen Einfluss ausübt, hingegen konnte bei Wässern, welche sehr reich sind an anorganischen Salzen, namentlich an Eisen und Kieselsäure, eine Beeinträchtigung der Genauigkeit der Methode constatirt werden.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. II. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

IV. SITZUNG VOM 3. FEBRUAR 1898.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 18, Heft X (December 1897).

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gibt Nachricht von dem am 28. Jänner d. J. erfolgten Ableben des inländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn k. u. k. Feldmarschall-Lieutenant a. D. Moriz Freiherrn von Ebner-Eschenbach in Wien.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Der prov. Secretär theilt die seit der letzten Classensitzung vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelaufenen Telegramme ddo. Suakim, 20. Jänner, und Djeddah, 28. Jänner, mit, wonach sich an Bord Alles wohl befindet.

Ferner ist ein zweites Telegramm aus Suakim ddo. 20. Jänner eingelangt, worin das Mitglied des wissenschaftlichen Stabes der Expedition S. M. Schiff »Pola«, Herr Regierungsrath J. Luksch, berichtet, dass an diesem Tage das an der dortigen Küste als Beobachtungsstation etablirte Pola-Lager von Beduinen angegriffen, der Angriff aber ohne jeden Verlust abgeschlagen wurde.

Das Organisations-Comité des III. internationalen Congresses für angewandte Chemie ladet die kaiserliche Akademie der Wissenschaften zur Theilnahme an diesem im Monate Juli d. J. in Wien tagenden Congresse durch Entsendung einiger Delegirter ein.

Der prov. Secretär legt folgende eingesendete Arbeiten vor:

1. »Beitrag zur infinitesimalen Geometrie der Integralcurven«, von Herrn Prof. Johann Sobotka an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Digitized by Google

2. »Die Gurke«, von Dr. J. Zawodny in Rotholz-Jenbach (Tirol).

Herr Dr. W. Pascheles, Assistent am Rudolfshospital, übersendet eine Mittheilung: »Versuche über Quellung«, welche an ältere Experimente anknüpft (vergl. Akad. Anzeiger, 1897, Nr. II—III und Archiv für die gesammte Physiologie, Bd. 97, 1897).

Der Leiter der vorjährigen ärztlichen Mission zum Studium der Bubonenpest nach Bombay, Herr Dr. Hermann Franz Müller in Wien, überreicht folgende Theile des Berichtes über die wissenschaftlichen Ergebnisse dieser Mission:

I. Historischer Theil: »Zur Geschichte der österreichischen Pestcommission«.
II. Wissenschaftlicher Theil: *A.* »Klinische Untersuchungen«.

Herr Dr. R. A. Weithofer, Ober-Ingenieur zu Parschnitz (Böhmen) überreicht eine Abhandlung: »Zur Frage der gegenseitigen Altersverhältnisse der mittel- und nordböhmischen Carbon- und Permablagerungen«.

Digitized by Google

V. SITZUNG VOM 10. FEBRUAR 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. a., Heft VII (Juli 1897) und Abth. III, Heft VI—VII (Juni-Juli 1897).

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gibt Nachricht von dem am 6. Februar d. J. erfolgten Ableben des ausländischen correspondirenden Mitgliedes dieser Classe, Herrn Geheimrathes Professor Dr. Rudolf Leuckart in Leipzig.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Herr Heinrich Friese in Innsbruck dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Herausgabe des 4. Bandes seines Werkes über die »Bienen Europa's«.

Das c. M. Herr Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung: »Zur Erklärung der absolut convergenten uneigentlichen Integrale«.

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt die folgenden zwei in seinem Institute ausgeführten Arbeiten vor:

1. »Messungen an Flammen- und Tropfelektroden« von Dr. E. v. Schweidler.
2. »Über die galvanische Polarisation fester und geschmolzener Salze«, von O. Singer.

Ferner legt derselbe die XI. Mittheilung der von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführten Untersuchung: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« vor.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. J. Hann überreicht eine Abhandlung: »Über die Temperatur von Graz Stadt und Graz Land«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Dr. Anton Schobloch, welche eine definitive Bahnbestimmung des von Brorsen am 20. Juli 1847 in Altona entdeckten Kometen 1847 V enthält.

Der Vorsitzende theilt den Inhalt eines von dem Mitgliede des wissenschaftlichen Stabes der Expedition S. M. Schiff »Pola«, Herrn Regierungsrath Prof. J. Luksch, eingelangten Schreibens, ddo. Suakim, 23. Jänner 1898, mit.

Digitized by Google

VI. SITZUNG VOM 17. FEBRUAR 1898.

Der prov. Secretär theilt ein vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelaufenes Telegramm ddo. Suez, 12. Februar, mit, wonach sich an Bord Alles wohl befindet.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. v. Kerner legt eine Abhandlung von Dr. Hans Hallier in München vor, welche den Titel führt: »Convolvulaceae a Dr. Alfr. Pospischil anno 1896 in Africa orientali collectae et in herbario universitatis Vindobonensis conservatae«.

Das w. M. Prof. H. Weidel überreicht eine Abhandlung von J. Herzig und H. Meyer, betitelt: »Zur Kenntniss des Pilocarpidins«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Max Brauchbar und Dr. Leopold Kohn: »Über Condensationsproducte der Aldehyde. (III. Mittheilung.) Octoglycolisobutyrat aus Isobutyraldehyd«.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Pilocarpidins

von

J. Herzig und **H. Meyer.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Im Verlauf unserer diesbezüglichen Studien konnten wir nachweisen, dass im Pilocarpin entgegen der Ansicht von Hardy und Calmels nur eine Methylgruppe am Stickstoff vorhanden ist.[1] Weiterhin haben wir beobachtet, dass das Pilocarpidin von Merck[2] keine Methylgruppe am Stickstoff enthält.[3] Das Verhältniss beider Alkaloide zu einander war also mutatis mutandis nach unseren Bestimmungen dasselbe wie bei Hardy und Calmels und die gegentheilige Bemerkung von Merck[4] beruht offenbar nur auf einem Missverständniss.

Bald darauf haben Petit und Polonowsky[5] angegeben, dass der Übergang des Pilocarpins in Pilocarpidin ohne jeden Gewichtsverlust vor sich gehe, während Hardy und Calmels dabei die Abspaltung von Methylalkohol beobachtet haben wollen. Nach Petit und Polonowsky wäre daher das Pilocarpidin nur isomer mit dem Pilocarpin, und der Übergang wäre gleichbedeutend mit einer inneren Umlagerung. Anderseits wäre dieser Übergang ohne jeden Gewichtsverlust mit Rücksicht auf unsere früher citirten Beobachtungen höchst merkwürdig und interessant, weil ja bei dieser inneren

---

1 Monatshefte für Chemie, XVI, 606.

2 Merck, Bericht für 1896.

3 Monatshefte für Chemie, XVIII, 381.

4 Merck, Bericht für 1897, S. 6.

5 Bull. Soc. de ch. Paris, 1897, 554 und 702.

Digitized by Google

Umlagerung die im Pilocarpin vorhandene Methylgruppe verschwinden würde.

Wir haben in Folge dessen diese Verhältnisse weiter verfolgt, und zwar mit Rücksicht auf den von uns seinerzeit[1] bereits hervorgehobenen Umstand, dass die Identität des Pilocarpidins aus Pilocarpin und aus den Jaborandiblättern nicht genügend erwiesen war.

Der soeben erschienene Bericht von Merck für das Jahr 1897 enthält nun eine Abhandlung, in welcher in der That nachgewiesen wird, dass das Pilocarpidin von Merck aus Jaborandi mit dem angeblichen Pilocarpidin von Hardy und Calmels, Petit und Polonowsky aus dem Pilocarpin nicht identisch ist.

Diese Mittheilung hat uns bewogen, unsere bisher erzielten Resultate hier kurz der Öffentlichkeit zu übergeben.

Wir haben diese Frage mittelst unserer Methylbestimmung zu beantworten versucht und konnten ganz exact und sicher die Nichtidentität beider Körper nachweisen. Wir müssen uns daher dem Vorschlage von Merck anschliessen, dass man es vermeiden soll, verschiedene Alkaloide mit dem Namen Pilocarpidin zu bezeichnen.

Was nun die Überführung des Pilocarpins in das sogenannte Pilocarpidin betrifft, so geht dieselbe beim Schmelzen des Chlorhydrats in der That ohne Gewichtsverlust vor sich. Das umgewandelte Chlorhydrat hatte den Schmelzpunkt 118 bis 124°.

Eine Methylbestimmung zeigte uns aber, dass dieses Chlorhydrat noch eine Methylgruppe am Stickstoff enthält, während das Pilocarpidin nach unserer früheren Beobachtung ein rein negatives Resultat lieferte.

0·4910 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4654 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl$
CH_3—N.....	6·04	5·86

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 382.

Digitized by Google

Zur grösseren Sicherheit haben wir von beiden Verbindungen die Golddoppelsalze dargestellt, analysirt und der Methylbestimmung unterworfen.

Golddoppelsalz des Pilocarpidins.

Dasselbe wurde aus dem Nitrat von Merck dargestellt. Das Doppelsalz wurde aus etwa 15procentiger Salzsäure umkrystallisirt und zeigte den nicht scharfen, aber constanten Schmelzpunkt von 120—124° (Merck 125—128°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·4166 *g* über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·1531 *g* Gold.

II. 0·6358 *g* über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·0211 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2O_2.HCl.AuCl_3$
	I	II	
Au	36·75	—	36·85
CH_3—N	—	0·19	2·81

Golddoppelsalz des umgewandelten Pilocarpins.

Aus einem bei 124° schmelzenden Chlorhydrat dargestellt und aus Salzsäure umkrystallisirt, zeigte es den constanten Schmelzpunkt 151—156° (Merck 153—158°, Petit und Polonowsky 160°).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0·2900 *g* über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·1040 *g* Gold.

II. 0·5397 *g* über Kalk im Vacuum getrockneter Substanz lieferten 0·2600 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet $C_{11}H_{16}N_2O_2.HCl.AuCl_3$
	I	II	
Au	35·85	—	35·72
CH_3—N	—	3·07	2·74

Digitized by Google

Durch diese relativ einfachen Versuche ist die Nichtidentität beider Körper ebenso klar und exact erwiesen als mittelst der anderen ziemlich complicirten Beobachtungen von Merck. Es ist dies wieder ein schönes Beispiel von der Anwendbarkeit unserer Methode zur Aufklärung der Constitution der Alkaloide.

Der Firma Merck, welche uns die Präparate zur Verfügung zu stellen die Güte hatte, sagen wir hiemit unseren besten Dank.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über Condensationsproducte der Aldehyde.

(III. Mittheilung.)

Oktoglykolisobutyrat aus Isobutyraldehyd

von

Max. Brauchbar und **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Das von Lieben vor Jahrzehnten inaugurirte Studium der Condensationsproducte aliphatischer Aldehyde, das die Gewinnung des Crotonaldehyds und einer Reihe seiner Homologen kennen lehrte, hat in letzter Zeit wieder ein erhöhtes Interesse gewonnen, entspringend der wesentlichen Bereicherung unserer Anschauungen über diese Verkettungsprocesse, die sich vornehmlich aus der von Lieben gegebenen,[1] von seinen Schülern experimentell gestützten Auffassung der Constitution der Fossekischen Glykole ergab.

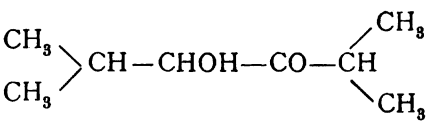
Diese Auffassung gipfelte in der Annahme einer Aldolcondensation zwischen zweien Molekülen der Aldehyde, eines Processes also, der seit Auffindung der ersten derartigen Reaction beim Acetaldehyd durch Wurtz zwar in den verschiedensten Fällen beobachtet wurde, jedoch noch nicht auf die Nächstverwandten des Acetaldehydes übertragen werden konnte. Dies gab die Anregung zu neuen Versuchen, die in vollster Bestätigung der Annahme Lieben's zu den zwei ersten wahren Analogen des Acetaldols führten, die wir kürzlich

[1] Monatshefte für Chemie, 1896, S. 68 ff.

Digitized by Google

aus Isobutyraldehyd[1] einer-, aus Valeral[2] anderseits erhalten haben; eine Reihe weiterer Aldole schliesst sich diesen an.

Es schien nun nicht uninteressant, im Besitze eines ausgedehnteren experimentellen Materials und im Lichte der neugewonnenen Anschauungen, ältere Angaben über andere Condensationsproducte der Aldehyde zu überprüfen, um deren Constitution klarzulegen. Wir haben uns zunächst — auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben — mit jenem Körper beschäftigt, den Fossek[3] durch Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd im Rohr erhalten, und dem er die Formel eines dimolecularen Polymeren mit Sauerstoffbindung zuertheilt hat. Urbain[4] hat später diesen Körper bei der Einwirkung von wenig alkoholischem Natron auf den Aldehyd wieder erhalten und ihm auf Grund seiner Versuche die Constitution eines Dimethyl-2, 5-Hexanol-3-on-4



zugeschrieben (ausgehend von der seither umgestossenen Formel des Fossekischen Glykols). Wir hoffen, im Folgenden beweisen zu können, dass diese Vorstellungen nicht begründet sind, und glauben zur Annahme einer Constitutionsformel berechtigt zu sein, die sich durch einen eigenthümlichen Condensationsvorgang zwischen drei Molekülen des Aldehyds erklärt.

Schon die ersten chemischen Eingriffe nämlich, die wir an dem nach der Angabe Fossek's bereiteten und mit dem von ihm beschriebenen, zweifellos identischen Producte ausführten, erweckten in uns die Vermuthung, dass die Formel $(C_4H_8O)_2$ nicht die thatsächliche Moleculargrösse des Körpers verbildliche, dass vielmehr die Formel $(C_4H_8O)_3$ seine Umsetzungen besser zu erklären im Stande sein dürfte. Dem gegenüber

---

[1] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 637 ff.

[2] Kohn, daselbst, XVIII, 202 ff.

[3] Fossek, daselbst, II, 614 ff. (1881).

[4] Bull. soc. chim. [3], 13, 1048 f. (1895).

Digitized by Google

standen die von Fossek[1] bei der Bestimmung der Dampfdichte erhaltenen Zahlen, sowie auch die Erfahrungen, die der Eine von uns gleichzeitig an einem Derivate des Valerals[2] zu machen Gelegenheit hatte. Wir haben also geglaubt, diese Frage einer erneuten experimentellen Prüfung unterziehen zu sollen, um durch mehrere genaue Versuche festzustellen, ob unsere, den anderen Angaben widersprechende Annahme begründet sei. Mehrere nach verschiedenen Methoden an dem Körper selbst, sowie auch an Derivaten desselben vorgenommene Moleculargewichtsbestimmungen ergaben in bester Übereinstimmung die einem trimolecularen Isobutyraldehyd $C_{12}H_{24}O_3$ zukommenden Werthe.

Durch dieses Resultat war sowohl die von Fossek, als die von Urbain vermuthete Formel von vornherein ausgeschlossen und eine neue Basis zur Ermittelung der Constitution gegeben, zugleich wohl auch die Lösung der Frage etwas erschwert, denn die Combinationen, in denen drei Moleküle Aldehyd zu einem Complexe zusammentreten können, sind viel zahlreicher als die zwischen nur zwei Molekülen möglichen oder theoretisch wahrscheinlichen. Um also gleich eine Auswahl treffen zu können und einen etwas tieferen Einblick in die Constitution unserer Körper zu gewinnen, suchten wir zunächst die Frage zu entscheiden, ob zwei Moleküle des in Reaction getretenen Aldehyds in dem trimolecularen Gebilde in Aldolverkettung enthalten seien, eine Vermuthung, die uns aus mehrfachen theoretischen Gründen recht wahrscheinlich erschien und die auch durch das Verhalten des Körpers gegenüber Acetylirungsmitteln, das das Vorhandensein von Hydroxylgruppen bekundete, gestützt wurde. Wir haben zu diesem Zwecke versucht, die Bildung des Isobutyraldols als intermediären Productes bei der von uns studirten Reaction zu constatiren, und es ist uns thatsächlich gelungen, dieses Aldol

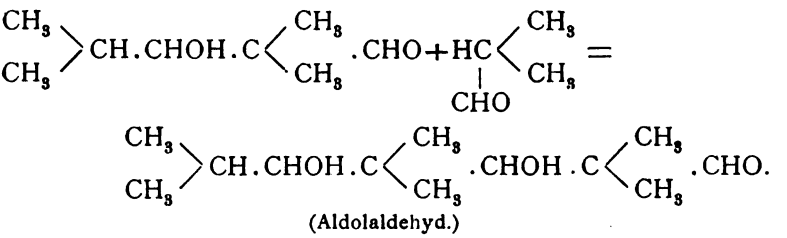
[1] Monatshefte für Chemie, II, 623 [gefunden 5·25 und 5·19, berechnet für $(C_4H_8O)_2$: 5·00].

[2] Dieses bereits vorläufig angekündigte, demnächst ausführlicher zu beschreibende Product, das wir für ein Analogon des in Rede stehenden Derivates des Isobutyraldehyds zu halten uns berechtigt glaubten, hat bei wiederholten Moleculargewichtsbestimmungen die für $(C_5H_{10}O)_2$ stimmenden Werthe ergeben.

Digitized by Google

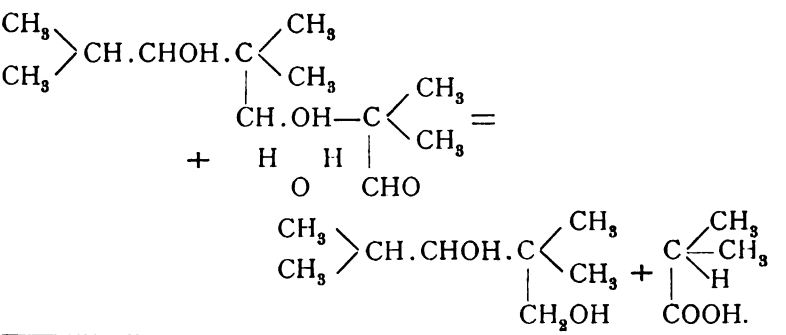
unter milden Condensationsbedingungen zu fassen und als Zwischenproduct zu isoliren.

Somit war das Problem der Constitutionsbestimmung auf die Frage zurückgeführt: Wie condensirt sich ein Molekül Isobutyraldehyd mit einem Molekül Isobutyraldol? Die nächstliegende Annahme war wohl die, dass das dritte Molekül Aldehyd sich an den bereits vorhandenen Aldolcomplex gleichfalls durch Aldolisation anlagere:



(Aldolaldehyd.)

Diese uns sehr wahrscheinlich und theoretisch berechtigt erscheinende Auffassung hielt der experimentellen Prüfung nicht stand. Wohl schien die oder jene mit dem Körper ausgeführte Reaction für diese Constitution zu sprechen. Die — später im Zusammenhange zu erwähnenden — Acetylderivate und Oxydationsproducte liessen sich aus der in Rede stehenden Formel unschwer ableiten, und das Verhalten gegen alkoholisches Kali schien fast ein Beweis für sie, denn die durch dieses Agens bewirkte Bildung von isobuttersaurem Kali und Oktoglykol[1] erscheint unter ihrer Annahme als leicht zu deutende Hydrolyse:

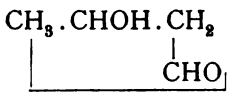


[1] Da im Folgenden von dem 2, 2, 4-Trimethylpentan-1, 3-Diol aus Isobutyraldehyd (Fossek's Diisopropylglykol) öfters die Rede sein wird, so gestatten

Digitized by Google

Gegen die Annahme der Aldolaldehydconstitution sprach aber die bei wiederholten, genau nach Vorschrift ausgeführten Versuchen constatirte Passivität gegen Hydroxylamin — während Aldole sehr leicht die Oxime geben[1] — und die gegenüber dem Isobutyraldol selbst weitaus grössere Beständigkeit des Körpers. Denn während dieses[2] selbst bei stark vermindertem Drucke grösstentheils in monomolecularen Aldehyd zerfällt — ein Zerfall, der beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke stets und vollständig erfolgt — erwies sich unser Körper — entgegen den Angaben Fossek's[3] — als unzersetzt unter Atmosphärendruck destillabel, widerstand sogar sehr gut einem mehrstündigen Erhitzen auf 260° unter Rückfluss. Ein Körper aber von der Constitution dieses Aldolaldehyds müsste hiebei zweifellos Zerfall in Einzelmoleküle Aldehyd erleiden.

Diese für ein aldolartiges Condensationsproduct ungewöhnliche Beständigkeit, sowie die Passivität gegen Hydroxylamin schienen uns befriedigende Erklärung zu finden durch die recht nahe liegende Annahme einer cyclischen Constitution unseres Körpers. Schon Wurtz[4] hat für ein aus seinem Acetaldol entstehendes Product eine Formel für möglich gehalten, die sich durch nochmalige »innere« Aldolisation aus dem Aldol selbst ergibt:



Theoretisch noch eher verständlich schien ein dem analoger Vorgang in unserem Falle, da diese innere Aldolisation zur

---

wir uns, statt der schleppenden und besonders bei Benennug der Derivate unthunlichen rationellen Nomenclatur den Trivialnamen »Oktoglykol« der Abkürzung halber zu gebrauchen, in Anlehnung an die von Tollens für einige von ihm dargestellte mehrwerthige Alkohole eingeführte Bezeichnungen: »Pentaglykol«, »Pentaglycerin«, »Enneaheptit«, »Pentaërythrit«.

[1] Vergl. für Isobutyraldol Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 645, und Franke, ebenda, XVII, 674, für Valeraldol Kohn, ebenda, XVIII, 207; ebenso Propionaldol und gemischte Aldole.

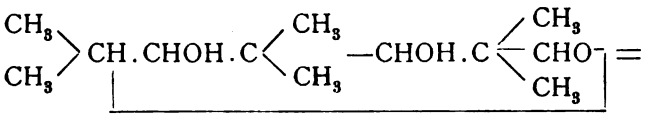
[2] Brauchbar, Franke l. c.; desgleichen Valeraldol (Kohn, l. c.) u. s. f.

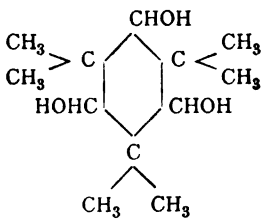
[3] Monatshefte für Chemie, II, 617, 623.

[4] Comptes-rendus, 97, 1528.

Digitized by Google

Schliessung eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes — die ja so leicht erfolgt — Anlass gäbe:





Hexamethylhexamethylen-*s*-Triol.

Demnach erschien uns die Bildung dieses isocyclischen Alkohols aus dem intermediär entstehend zu denkenden Aldolaldehyd recht möglich. Es ist uns nicht gelungen, für diese Auffassung, mit der das bislang beschriebene Verhalten des Körpers wohl in Einklang zu stellen war,[1] anderweitige — directe — experimentelle Beweise zu erbringen. Wir haben einen solchen unter Anderen aus dem Verhalten des Körpers gegen Acetylirungsmittel abzuleiten gesucht und auf dieses Studium besondere Sorgfalt verwendet, weil der eventuell erbrachte Nachweis dreier in das Molekül eingetretener Acetylgruppen von vornherein jede andere als die durch die cyclische Formel ausgedrückte Constitution ausschloss.

Der Versuch dieses Nachweises gestaltete sich aber nicht eben einfach, weil das durch die Acetylirungen erhaltene Product denselben Siedepunkt wie der Ausgangskörper zeigte und demnach, da keine Möglichkeit der Trennung vorlag, keine Gewähr der Reinheit und Einheitlichkeit bot. Es konnte also, obwohl als acetylhaltiges Product erkannt, stets noch unangegriffene Körper enthalten. Thatsächlich ergaben die mit den erhaltenen Derivaten ausgeführten Analysen Zahlen, die, je nachdem sie sich auf Producte milderer oder stärkerer Acety-

[1] Auch die Analogie mit dem Valeralderivat schien durch diese Auffassung wieder hergestellt.

Digitized by Google

lirung bezogen, nahe den einem Monoacetylderivate entsprechenden, oder zwischen denen des Mono- und Diacetates lagen, Resultate, die uns nur durch die angedeutete Annahme verständlich erschienen. Zu dieser war man berechtigt, wenn man annahm, dass die Hydroxylgruppen des Körpers besonders schwer acetylirbar seien. Diese letztere Annahme erschien uns nicht zu gewagt. Es sind — gerade in jüngster Zeit — Beispiele überaus resistenter Hydroxylgruppen[1] bekannt geworden, und in unserem Falle konnte man leicht denken, dass die jede CHOH-Gruppe auf beiden Seiten einschliessenden $C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$-Complexe den Eintritt der Acetylgruppen durch sterische Hinderung[2] erschweren. Diesem Gedanken Raum gebend, haben wir die durchgreifendsten, bis jetzt bekannten Acetylirungsmethoden (Liebermann, Claisen, Grönewald u. A.) in Anwendung gebracht, ohne jedoch zu anderen als den bereits erwähnten Ergebnissen zu gelangen. Wir haben selbstverständlich auch jedesmal versucht — wenn sich auch daraus eine bessere Lösung der Frage kaum erhoffen liess — die eingetretenen Acetylgruppen direct quantitativ zu bestimmen, stiessen dabei aber auf die Schwierigkeit, dass die verseifenden Mittel alkalischer Natur stets nicht nur Essigsäure, sondern auch — gemäss der oben angeführten Reaction des Körpers mit alkoholischem Kali — Isobuttersäure abspalteten, so dass die Resultate getrübt, ja eine ganz genaue Bestimmung der Essigsäure fast unmöglich gemacht wurde.

Diese Abspaltung der Isobuttersäure trat auch ein, als — nach der neuen Acetylbestimmungsmethode von Wenzel[3] — Schwefelsäure als Verseifungsmittel in Anwendung gebracht wurde. Dies stand in Übereinstimmung mit den Resultaten, die wir bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure im Rohr auf

---

[1] E. Beckmann, Ann. 292, 1 f. (1896); H. Meyer, Monatshefte für Chemie, XVIII, 401 (1897); vergl. auch J. Diamant, Monatshefte für Chemie, XVI, 770 (1895).

[2] In Übertragung der bekannten V. Meyer'schen Gesetzmässigkeit, dass diorthosubstituirte Carboxyle sich schwer ersterificiren lassen, auf den umgekehrten Fall: Acetylirung diorthosubstituirter Hydroxyle.

[3] Monatshefte für Chemie, XVIII, 663 ff.

Digitized by Google

unser Condensationsproduct erhalten hatten, durch welche Reaction wir zu zwei neutralen Producten — die sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Franke[1] studirten Oxyden des Oktoglykols erwiesen — gelangt waren, und Isobuttersäure in solcher Menge entstanden war, dass ihre Bildung nicht als Effect einer Nebenreaction gedeutet werden konnte.

Die Abspaltung von Isobuttersäure durch Agentien alkalischer, wie auch saurer Natur war nun wohl nicht mehr leicht mit der »Ringformel« in Einklang zu bringen und veranlasste uns, umsomehr als auch andere zur Stütze der cyclischen Formel unternommene Versuche durchwegs negatives Resultat ergaben, diese fallen zu lassen und eine andere Constitution unseres Körpers in Betracht zu ziehen, die der leichten Spaltbarkeit in Glykol (respective dessen Derivate) und Isobuttersäure Rechnung trägt. Als solche erscheint die des Monoisobuttersäureesters des Glykols die nun naheliegendste und in Anbetracht der Entstehung und des Verhaltens des Körpers nicht unwahrscheinliche. Die Bildung dieses Productes lässt sich zahlenmässig durch Condensation dreier Moleküle Isobutyraldehyd, respective eines Moleküles Isobutyraldol mit einem Molekül Isobutyraldehyd rechtfertigen:

$$3\,C_4H_8O = \underbrace{C_8H_{16}O_2}_{\text{Aldol}} + C_4H_8O \qquad C_8H_{18}O_2 + \underbrace{C_4H_8O_2}_{\text{Isobutter-säure}} - H_2O$$

$$\underbrace{C_{12}H_{24}O_3}_{\text{Condensationsproduct.}} \qquad \text{Oktoglykol}$$

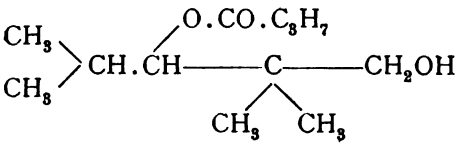
Was die Auslegung des bei dieser Bildung statthabenden chemischen Vorganges anlangt, so muss man zunächst bedenken, dass vom Monoisobuttersäureester des Oktoglykols $C_{12}H_{24}O_3$ zwei isomere Formen möglich sind, weil ja das Oktoglykol ein primär-secundäres Diol ist, und zwar

$$\text{I.}\quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH.CHOH—C\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} —CH_2.O.CO.C_3H_7$$

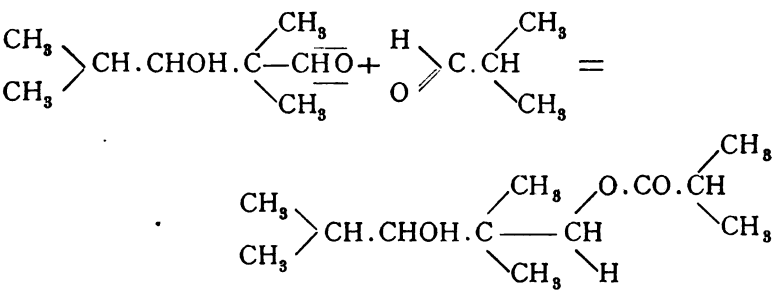
[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 90 ff.

Digitized by Google

und

II. 

Das bislang beschriebene Verhalten der Körper lässt sich mit beiden Formeln in Einklang bringen, die Entstehung des Productes aber durch Condensation von Isobutyraldol mit Isobutyraldehyd scheint uns nur die Constitution des primären Esters zuzulassen. Dieser könnte sich nämlich durch eine additionelle Condensation direct bilden nach der Gleichung:



und dieser Condensationsvorgang entspräche den Ansichten, die wir uns über die additionellen Condensationen der Aldehyde gebildet haben und die zu geeignetem Zeitpunkte veröffentlicht werden sollen, stünde auch nicht, worauf jetzt nur hingewiesen und später gleichfalls näher eingegangen werden soll, ganz vereinzelt da.

Die — uns sehr unwahrscheinlich anmuthende — Entstehung des secundären Monoesters aber liesse sich nicht durch directe Condensation von Isobutyraldol und Isobutyraldehyd erklären und bedürfte der Annahme der intermediären Bildung von Oktoglykol und Isobuttersäure und des hierauf folgenden Zusammentrittes dieser Componenten zu dem secundären Ester, eine Reactionsfolge, die wohl als ausgeschlossen gelten kann.

Lassen sich sonach für die nunmehr in Erwägung gezogene Auffassung unseres Körpers als »primäres Oktoglykol-

Digitized by Google

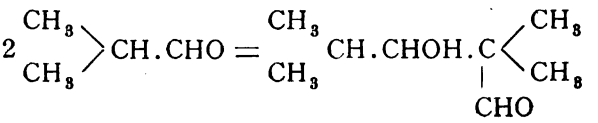
isobutyrat« Stützen aus dem beschriebenen Verhalten ableiten, sowie theoretische Überlegungen geltend machen, so war es uns doch daran gelegen, für diese Auffassung einen stringenden Beweis zu erbringen. Dies war gethan, wenn es uns gelang, den primären Monoisobuttersäureester des Glykols auf anderem eindeutigem Wege darzustellen und den so erhaltenen Körper mit unserem Condensationsproduct aus Isobutyraldehyd zu identificiren.

Diesen Beweis glauben wir vollständig durchgeführt zu haben. Wir haben durch Erhitzen von Oktoglykol mit Isobuttersäure den primären Ester dargestellt und das entstandene und sorgfältigst gereinigte Product mit dem Körper aus Isobutyraldehyd verglichen. Dieser Vergleich beschränkte sich nicht nur auf die äusseren Eigenschaften und die physikalischen Constanten. Fast das gesammte chemische Verhalten wurde noch einmal vergleichsweise an den beiden Producten verschiedener Herkunft neben einander studirt. Dabei wurden nun durchwegs gleiche Beobachtungen gemacht und identische Resultate erhalten.

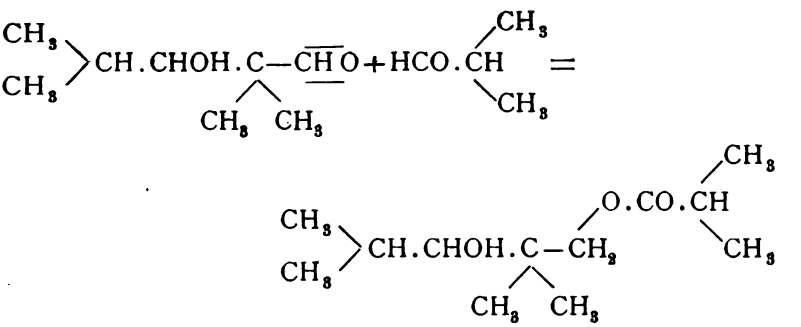
So constatirten wir nochmals unter Anderem die uns immerhin auffällig erscheinende Thatsache, dass der Ester durch Kochen mit Wasser gar nicht, mit verdünnter Schwefelsäure (bei 100°) nur in ganz geringfügigem Maasse hydrolisirt werde, verfolgten anderseits quantitativ die Verseifung durch alkalische und saure Agentien, identificirten sorgfältigst die Oxydationsproducte etc. etc.

Unsere vergleichenden Versuche, für die die experimentellen Belege unten folgen, haben zweifellos die Identität der beiden Körper dargethan.

Das durch Natriumacetat bei 180° entstehende polymere Condensationsproduct des Isobutyraldehyds besitzt also die Constitution des primären Oktoglykolmonoisobuttersäureesters, seine Bildung erklärt sich durch die bereits angeführten Gleichungen:

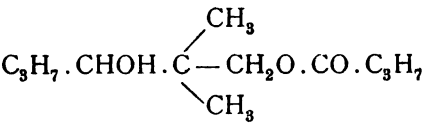


Digitized by Google



Indem wir auf theoretische Erörterungen dieser Reaction hier nicht eingehen und den Erwägungen und Speculationen, zu denen dieser Condensationsvorgang anregt, keinen Raum geben, wollen wir nur zwecks Vorbehaltes bemerken, dass wir diese »Estercondensation«, die auf manche Reactionen der Aldehyde (Fossek, Cannizaro, Tollens) vielleicht einiges Licht werfen dürfte, auf andere Aldehyde auszudehnen eben beschäftigt sind, und auch einige andere additionelle Condensationen der Aldehyde, die in theoretisch nahem Zusammenhang mit der aufgefundenen Reaction stehen, in den Kreis unserer Untersuchung gezogen haben.

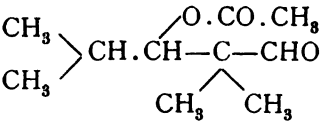
Wieder auf den vorliegenden Fall zurückkommend, finden wir denn das Verhalten des Körpers vollständig der eben abgeleiteten Constitution entsprechend: Siedepunkt und Stabilität beim Kochen, Passivität gegen Hydroxylamin und gegen Reductionsmittel, Verseifung durch Alkalien und durch Säuren bei höherer Temperatur. Nur in den Resultaten der Acetylirungen könnte man einen Widerspruch gegen die angenommene Constitution erblicken. Ein Körper von der Formel



sollte nur ein Monoacetylderivat liefern. Thatsächlich haben wir aber, wie früher erwähnt, bei intensiver Einwirkung acetylirender Agentien Producte erhalten, deren Elementarzahlen zwischen denen des Mono- und Diacetates lagen und fast

Digitized by Google

genau mit den von dem Isobutyraldolacetat verlangten übereinstimmten. Mit diesem von dem Einen von uns schon früher[1] dargestellten Körper



stimmte unser Acetat auch im Siedepunkt und den äusseren Eigenschaften scharf überein. Diese Übereinstimmung ist unserer Ansicht nach aber nur eine zufällige. Denn wir haben einerseits keinen Grund, eine durch die Acetylirung gleichzeitig bewirkte Spaltung unseres Körpers in Aldol und Aldehyd anzunehmen, die überdies theoretisch unverständlich wäre und jeder Analogie entbehrte, anderseits bei den Verseifungen der Acetate stets constatirt, dass sich unter Abspaltung von Essigsäure und Isobuttersäure Glykol, respective dessen Derivate bilden, also der C_{12}-Complex der Muttersubstanz im Acetate noch vorhanden sein muss.

Die analytischen Ergebnisse lassen sich vielmehr, wie wir glauben, auf eine recht einfache und plausible Art deuten, die den scheinbaren Widerspruch desselben gegen die abgeleitete Constitution des Esters nicht nur aufhebt, sondern, wie es uns scheinen will, zu einer Stütze der Esterconstitution gestaltet. Unter ihrer Annahme ist es nämlich wohl denkbar, dass bei langdauernder Einwirkung eines grossen Überschusses von Essigsäureanhydrid der esterförmig an das Glykol gebundene Isobutyrylrest theilweise durch den Acetylrest verdrängt[2] wird,

[1] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 644.

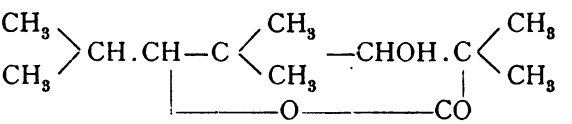
[2] Eine solche Verdrängung der höhermolecularen — schwächeren — durch die niedrigere — stärkere — Säure, besonders wenn letztere im bedeutenden Überschusse ist, scheint uns recht verständlich und unser Fall nicht ohne Analogie dazustehen. Die Trennung der flüchtigen Fettsäuren durch partielles Ansäuern ihrer Salzgemische beruht auf diesem Principe, und wenn auch, unseres Wissens, über den Austausch von Säureradicalen in Estern Angaben nicht vorliegen — es sei denn, dass man eine von Bamberger und Böck kürzlich (Monatshefte für Chemie, XVIII, 298 f.) bei der Umkrystallisation von Benzoylanthragallol aus kochendem Eisessig gemachte Beobachtung in unserem Sinne — und nicht, wie die Autoren, als Verseifung — deuten will —, so sind nicht unvergleichbare Versuche bei den Acetalen gemacht, welche beweisen, dass beim Erhitzen der Acetale mit Alkoholen das höher moleculare

Digitized by Google

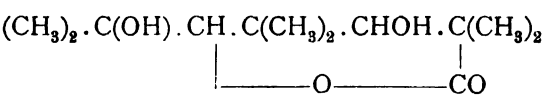
das heisst, dass durch die Acetylirung aus dem Glykolmonobutyrat neben Acetylglykolbutyrat auch etwas Glykoldiacetat entsteht. Diese geringe Beimischung von Diacetat, die sich — bei dem benachbarten Siedepunkt[1] der beiden Ester — durch fractionirte Destillation nicht entfernen lässt, erklärt, wie durch Rechnung leicht ersichtlich, das bei der Elementaranalyse constatirte Minus an Kohlenstoff und Wasserstoff.

Endlich sei es uns gestattet, einige Worte über die schon des Öfteren erwähnten Oxydationsproducte unseres Körpers zu sagen. Wir fügen dieselben gewissermassen ausserhalb des Rahmens unserer Beweisführung an, weil das Studium dieser Derivate noch nicht völlig abgeschlossen ist. Doch hat ihre Untersuchung schon einige Resultate ergeben, die, wie wir glauben, nicht ohne Interesse sind und die wir uns daher kurz anzuschliessen erlauben.

Das Condensationsproduct $C_{12}H_{24}O_3$ gibt mit Permanganat in saurer Lösung bei Zimmertemperatur oxydirt, neben unterschiedlichen Säuren auch zwei neutrale Producte, ein niedriges und ein hochsiedendes. Dem ersteren kommt nach Analysen und Moleculargewichtsbestimmung die Formel $C_{12}H_{22}O_3$ zu, letzteres scheint die Formel $C_{12}H_{22}O_4$ zu besitzen. Wir haben diese Körper anfänglich, als wir noch für unser Condensationsproduct die »Aldolaldehyd«-Constitution annahmen, für Lactone gehalten, deren Formeln sich leicht ableiten liessen zu:



und



Alkyl vom niedrigeren verdrängt wird. Wir wollen, wenn sich bei gründlicher Überprüfung der Literatur keine dahinzielende Untersuchung vorfindet, diesen von uns supponirten Austausch der Säureradicale bei einfacheren Estern versuchen und eventuell in systematischer Prüfung des Principes qualitativ und quantitativ verfolgen.

[1] Nach Fossek's (Monatshefte für Chemie, IV, 667 f.) Angabe 235°, atmosphärischer Druck.

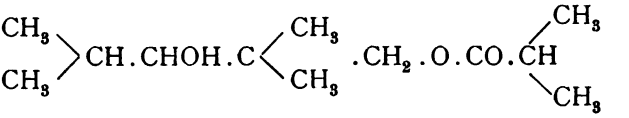
Digitized by Google

Wir glaubten für diese Auffassung eine Stütze darin gefunden zu haben, dass diese neutralen Producte sich beim Kochen mit Kalkwasser in wohlcharakterisirte Kalksalze überführen liessen.

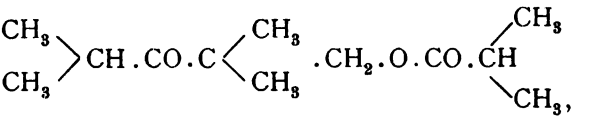
Mit der Erkenntniss der Constitution unseres Condensationsproductes als Oktoglykolbutyrat war natürlich diese Ansicht unhaltbar und neue Versuche zur Ermittlung der Structur nothwendig geworden. Da diese noch im Gange sind, wollen wir uns noch nicht endgiltig über diese Derivate äussern.

Immerhin glauben wir die Constitution des niedrig siedenden Oxydationsproductes bereits aufklären zu können.

Nach seiner Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_3$ und der Constitution seiner Muttersubstanz des Oktoglykolisobutyrates:

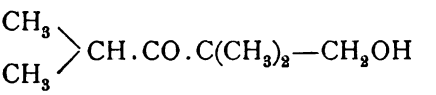


kann ihm wohl kaum eine andere Structur zukommen als die folgende:



gemäss welcher es als Isobuttersäureester des dem Oktoglykol entsprechenden Ketonalkohols anzusehen wäre.

Mit dieser Auffassung steht das bislang beobachtete Verhalten des Körpers in Einklang. So konnte in ihm durch Acetylirung keine Hydroxylgruppe mehr nachgewiesen werden; der nach erfolgter Behandlung mit acetylirenden Agentien erhaltene Körper spaltet beim Verseifen lediglich Isobuttersäure ab. Das Kalksalz, das die Substanz beim Kochen mit Kalkwasser liefert, ist isobuttersaurer Kalk und verdankt seine Bildung gleichfalls schon einer Verseifung. In der That bleibt bei dieser Salzbildung ein Theil des angewandten Körpers ungelöst und dieses neutrale Öl dürfte das Ketol:



sein.

Digitized by Google

Wir haben dasselbe noch nicht in ausreichender Menge erhalten, so dass die Untersuchung dieses interessanten Productes nicht abgeschlossen ist. Das gleiche gilt von dem zweiten höheren Oxydationsproducte, dessen Reinigung uns nicht geringe Schwierigkeiten bereitet. Nur soviel glauben wir bis jetzt aus dem Studium dieses Körpers ersehen zu haben, dass er seine Bildung gleichfalls nicht einer vorhergegangenen Verseifung des Esters zu verdanken, sondern durch Oxydation des ganzen Estermolecüles hervorzugehen scheint.

Dies halten wir auch für das wichtigste und insoferne nicht uninteressante Ergebniss, als es im Anschluss an das vorhererwähnte zeigt, dass sich Ester als solche oxydiren lassen, ohne vorher eine Spaltung in ihren Componenten zu erleiden.

Es erscheint dadurch die Möglichkeit gegeben, zu verschiedenen, sonst schwer zugänglichen Verbindungen zu gelangen, und die Erfahrungen an dem Oktoglykol bieten vielleicht einen Fingerzeig für andere Versuche. Das Oktoglykol selbst wird nämlich bei der Oxydation[1] zuerst an der primären Alkoholgruppe angegriffen, es entsteht die Oxysäure, die dann weiter zur Ketonsäure oxydirt wird, welch letztere unter Kohlensäureabspaltung sofort das Keton (Diisopropylketon) liefert. Der Ketonalkohol wurde bei der Oxydation des Glykols nicht erhalten. Nun scheint es, dass man durch »Veresterung« der primären Alkoholgruppe diese vor dem Angriff des Oxydationsmittels »schützen« und so mittels des Umweges über die Ester das Product der Oxydation der secundären Hydroxylgruppen allein erhalten kann.

Wir wollen zunächst das Studium der Oxydationsproducte unseres Esters vollenden, und wenn sich die ausgesprochene Ansicht bestätigt, die Oxydation einfacherer primärsecundärer Alkohole (Glycerin etc.) in Form ihrer Ester in Angriff nehmen und nach der angedeuteten Richtung untersuchen.

---

[1] Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 91 ff.

Digitized by Google

Experimentelles.

Darstellung und Eigenschaften des Condensationsproductes.

Zur Bereitung des Körpers wandten wir im Wesentlichen das von Fossek[1] angegebene Verfahren an. Da es sich aber bei der Darstellung und Reinigung des Productes vortheilhaft erwies, in manchen Details von den Angaben Fossek's abzuweichen, geben wir hier kurz einige Daten über die von uns als zweckdienlich erprobte Arbeitsweise.

Je 15 *g* Isobutyraldehyd — nach der vielfach bewährten Methode von Fossek[2] dargestellt und durch Polymerisation gereinigt — wurden mit dem gleichen Volumen gesättigter Natriumacetatlösung in Röhren eingeschlossen und durch 100 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dieser Zeit war geringe Gelbfärbung und starke Volumverminderung der Aldehydschichte eingetreten. In den Röhren herrschte beim Öffnen kaum Druck. Der Inhalt mehrerer Röhren wurde vereinigt, das Öl von der wässerigen Schichte getrennt, mit Wasser wiederholt gewaschen und dann getrocknet. Hierauf wurde im siedenden Wasserbade unverändert gebliebener Isobutyraldehyd — der der erneuerten Condensation zugeführt wurde — abdestillirt, die Destillation dann — unter guter Kühlung — im luftverdünnten Raume fortgesetzt, und durch mehrfache Fractionirung eine Hauptfraction zwischen 50 und 70° und eine zweite zwischen 130 und 140° erhalten.

Über die relativen Mengen der einzelnen Producte geben folgende, unseren Aufzeichnungen entnommene Zahlen Aufschluss, die sich auf die Verarbeitung des Inhaltes von sechs Röhren beziehen.

In Verwendung gezogener Aldehyd	90 *g*
Erhaltenes (trockenes) Rohproduct	80
Davon unveränderter Aldehyd	27
Fraction 50—70° (im Vacuum)	20

[1] Monatshefte für Chemie, II, 614 f. (1881).

[2] Ebenda, IV. 660 f. (1884).

Digitized by Google

Fraction 70—130° (im Vacuum), zweimal destillirt ..... 9 *g*
» 130—140° » » » » 23
Rückstand über 140° 1

Die den zu untersuchenden Körper enthaltenden Fractionen 130—140°[1] (Fossek: 136—138°, 18 *mm*) wurden vereinigt, einer mehrfachen Destillation im Vacuum unterzogen, wodurch der Körper unschwer und ohne grosse Verluste, vollkommen constant siedend und analysenrein erhalten wurde.

I. 0·1555 *g* Substanz gaben 0·3814 *g* Kohlensäure und 0·1530 *g* Wasser.
II. 0·2507 *g* Substanz gaben 0·6140 *g* Kohlensäure und 0·2520 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für C_4H_8O
	I.	II.	
C	66·88	66·79	66·67
H	10·93	11·16	11·11

Er ist ein vollkommen farbloses, nicht leicht bewegliches Öl, von mildem, angenehm würzigen Geruche und bitter kratzendem Geschmacke. In der Kälte konnte es nicht zum Erstarren gebracht werden.

Beobachtete Siedepunkte:

127°	unter 14 *mm*
131°	15
134°	16
136°	17
138°	18

Auch unter Atmosphärendruck destillirt der Körper gänzlich unzersetzt,[2] und wurde sein Siedepunkt unter 760 *mm* Druck bei 250—252° gefunden.

[1] Die Fraction 50—70° enthält den Aldehyd $C_8H_{14}O$. Mit dem eingehenderen Studium dieses Körpers, der als einer der wenig bekannten Δ-β-γ ungesättigten Aldehyde ein gewisses Interesse beansprucht, sind wir beschäftigt und soll nach Abschluss der bezüglichen Versuche über ihn Mittheilung gemacht werden.

[2] Die gegentheilige Angabe Fossek's dürfte darauf zurückzuführen sein, dass sein Product, weil aus nicht durch Polymerisation gereinigtem Aldehyd dargestellt, nicht so rein wie das unsere war.

Digitized by Google

Das specifische Gewicht der Substanz bei 15·7°, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, ergab sich gleich 0·9438.

Einige zur Orientirung über die Constitution des Körpers zunächst unternommene Versuche, die sich später im Zusammenhang besprochen finden, ergaben Resultate, die uns mit der von Fossek angenommenen Molecularformel $(C_4H_8O)_2$ nicht vereinbar schienen: so die Bildung von Oktoglykol und Isobuttersäure durch Kali, die Zusammensetzung der Oxydationsproducte, der Eintritt von Acetylgruppen in einen — dimolecularen — nicht mit dem Aldol identischen Körper. Wir haben daraufhin die

Bestimmung des Moleculargewichtes

unseres Condensationsproductes wiederholt und lassen hier die erhaltenen Werthe folgen.

A. Nach der Methode von A. W. Hofmann:

I.	Gewicht der Substanz	0·1134 *g*
	Quecksilbersäule: dampfumspült	473 *mm*
	» ausserhalb des Mantels	190 *mm*
	Versuchstemperatur (mit Cumol verunreinigtes Anilin)	175°
	Aussentemperatur	32°
	Barometerstand bei 10·4°	742 *mm*
	Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule	2418 *g.*
II.	Gewicht der Substanz	0·0362 *g*
	Quecksilbersäule dampfumspült	549 *mm*
	» ausserhalb des Mantels	169 *mm*
	Versuchstemperatur (Anilindampf)	181°
	Aussentemperatur	32°
	Barometerstand bei 16° C.	747 *mm*
	Gewicht der verdrängten Quecksilbersäule	2110 *g*

Aus diesen Daten berechnet sich:

			Berechnet für	
	I.	II.	$(C_4H_8O)_2$	$(C_4H_8O)_3$
D_l	7·46	7·16	5·0	7·5
M	215·37	207	144	216

Digitized by Google

B. Nach der Methode von Raoult-Beckmann; durch Siedepunktserhöhung, Lösungsmittel Äthylenbromid (Siedepunkt 130° bei 755 *mm*, viermal destillirt; Constante 63·2):

Gewicht des Lösungsmittels	Eingebrachte Substanz	Beobachtete Erhöhung	Daraus abgeleitetes Molecular-gewicht	Berechnet
43·0 *g*	0·3240 *g*	0·22°	206	216
43·0	0·4576	0·32	217	
43·0	0·6116	0·425	212	
43·0	0·7682	0·55	204	

Auf Grund dieser Ergebnisse ist also dem Condensationsproducte mit Sicherheit die Formel $(C_4H_8O)_3$ zuzuschreiben.

In Übereinstimmung mit diesen Werthen stehen die bei der Bestimmung der Moleculargrösse der Oxydationsproducte erhaltenen Resultate.

In Anbetracht dieser Ergebnisse und in Erwägung der einleitend bereits dargelegten Gründe lag uns zunächst daran, die für die Constitutionsbestimmung wichtige Frage zu entscheiden, ob bei unserem Condensationsprocesse die Bildung des Aldols der Entstehung des trimolecularen Körpers vorangehe.

Eine mit Isobutyraldehyd und Natriumacetat in beschriebener Weise beschickte Röhre wurde einige Monate bei Zimmertemperatur liegen gelassen; eine andere gleiche durch circa drei Wochen im siedenden Wasserbade erwärmt.

In beiden Fällen konnte in der farblos gebliebenen, etwas verdickten und contrahirten Ölschichte neben viel unverändertem Aldehyd auch Aldol aufgefunden werden, das an seinen charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt und identificirt werden konnte. Die Entstehung des Aldols als des intermediären Productes bei der Einwirkung von Natriumacetat auf Isobutyraldehyd scheint hiemit erwiesen.

Verhalten des Condensationsproductes.

1. Einwirkung von alkoholischem Kali.

7 *g* Substanz wurden mit einem Überschusse von alkoholischem Kali eine Stunde am Wasserbade erwärmt, das dick

Digitized by Google

gewordene Reactionsgemisch hierauf mit Kohlensäure gesättigt und dann der Alkohol abdestillirt. Der Destillationsrückstand wurde mit Wasser versetzt, die sich abscheidende Ölschichte ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Äthers verblieben rein weisse Krystalle von den charakteristischen plattigen Formen des Oktoglykols, im Gewichte von circa 4 *g*. Sie zeigten den Schmelzpunkt von 51°, den Siedepunkt von 222° und gaben mit verdünnter Schwefelsäure die von Franke[1] beschriebenen Oxyde. Das entstehende neutrale Product ist sohin als Oktoglykol erkannt.

Die vom Äther abgelassene wässerige Lösung wurde etwas eingeengt und mit Schwefelsäure übersäuert, die sich hiedurch abscheidende Schichte mit Äther ausgezogen. Der Äther hinterliess einen stark sauren Rückstand im Gewichte von circa 2 *g* von prägnantem Isobuttersäuregeruch, der unter gewöhnlichem Drucke bei 152° destillirte. Aus dem Destillat wurde ein Kalksalz und ein Silbersalz dargestellt.

I. 0·4009 *g* lufttrockenes Kalksalz verloren im Toluolbad bis zu constantem Gewicht 0·1190 *g* Wasser.
II. 0·2819 *g* getrocknetes Salz liessen geglüht 0·0740 *g* CaO.
III. 0·2871 *g* im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Silbersalzes hinterliessen abgeglüht 0·1590 *g* metallisches Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$(C_4H_7O_2)_2Ca[+5H_2O]$	$C_4H_7O_2Ag$
Krystallwasser	29·69	—	—	29·6	—
Ca	—	18·75	—	18·69	—
Ag	—	—	55·38	—	55·38

Die entstandene Säure ist reine Isobuttersäure; der Körper spaltet sich also glatt in Oktoglykol und Isobuttersäure. In einem späteren Stadium der Arbeit haben wir diese Spaltung quantitativ verfolgt, die erhaltenen Zahlen werden dort mitgetheilt werden.

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 90.

Digitized by Google

2. Verhalten gegen Hydroxylamin.

In wiederholten Versuchen wurden 5—10 *g* der Substanz mit den berechneten Mengen Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistiger Lösung stehen gelassen, auch am Wasserbade einige Zeit erwärmt. Das aus dem Reactionsgemisch isolirte Product hatte Aussehen und Eigenschaften des unveränderten Körpers, gab nicht die Lassaigne'sche Reaction und zeigte den gleichen Siedepunkt wie das Ausgangsproduct.

Auch an einem Acetylderivate (dem im Folgenden mit *b* bezeichneten) wurde unter den vorgeschriebenen Bedingungen eine Oximirung versucht, aber gleichfalls keine Einwirkung beobachtet.[1]

Hiedurch ist die Anwesenheit einer Aldehyd- oder Ketongruppe im Molekül ziemlich unwahrscheinlich gemacht.

3. Reductionsversuche.

Der Einwirkung verschiedener Reductionsmittel (Eisenfeile in essigsaurer, Aluminiumamalgam in weingeistiger Lösung) ausgesetzt, blieb die Substanz unangegriffen und konnte unverändert zurückerhalten werden.[2]

Auch dieses Ergebnis spricht gegen das Vorhandensein der Aldehydgruppe. Noch deutlicher gegen die »Aldolaldehyd«-Formel spricht das

4. Verhalten des Körpers beim Erhitzen.

7 *g* Substanz wurden in einem auf 260° erhitzten Bade unter Rückflusskühlung durch sechs Stunden im Sieden erhalten. Hiebei fand geringfügige Dunkelfärbung, aber anscheinend keine nennenswerthe Zersetzung statt. Bei der hierauf folgenden Destillation des Kolbeninhaltes unter Atmosphärendruck ging fast die ganze Menge bei circa 250° über und erwies sich auch sonst als unverändert.

Diese Resultate lassen sich mit der »Aldolaldehyd«-Constitution nicht vereinbaren.

---

[1] Urbain gibt (l. c.) an, ein Oxim erhalten zu haben. Wir müssen wohl die Richtigkeit dieser Angabe — der übrigens eine Bekräftigung durch die Analyse fehlt — in Zweifel ziehen.

[2] Urbain (l. c.) hat mit Natrium in Alkohol reducirt und erhielt natürlich durch die verseifende Wirkung des alkoholischen Natrons das Oktoglykol.

Digitized by Google

Wir wenden uns jetzt der Besprechung der Acetylderivate zu, deren eingehenderes Studium uns lange beschäftigte, weil wir an ihrer Zusammensetzung, die den Rückschluss auf die im Moleküle unseres Condensationsproductes vorhandenen Hydroxylgruppen gestatten sollte, die Richtigkeit der in den einzelnen Phasen unserer Untersuchung in den Vordergrund getretenen Constitutionsauffassungen prüfen wollten. Die folgende Zusammenstellung zeigt deutlich, dass die Resultate dieser Versuche alle in Betracht zu ziehenden Formeln mit mehreren Hydroxylgruppen ausschliessen und nur mit der — eine freie OH-Gruppe aufweisenden — »Esterformel« in Einklang zu bringen sind, auf die gestützt — in der im einleitenden Theile näher ausgeführten Weise — die erhaltenen Werthe verständlich erscheinen.

Wir greifen aus den zahlreichen von uns durchgeführten Operationen einzelne heraus:

a) Acetylirung mit Essigsäureanhydrid im Rohr.

5 *g* Substanz wurden mit 15 *g* Essigsäureanhydrid im zugeschmolzenen Rohre durch mehrere Stunden auf 150° erhitzt, hierauf der Rohrinhalt im Vacuum bis 100° erwärmt, wodurch überschüssiges Anhydrid und gebildete Essigsäure verjagt wurden, das Rückständige gut mit Sodalösung und Wasser gewaschen und nach Trocknung unter vermindertem Drucke destillirt. Bei 133° unter 16 *mm* ging das Reactionsproduct als farblose, dem Ausgangsproduct sehr ähnliche, nur im Geruch mehr an die Essigester erinnernde Flüssigkeit constant über. Der, wie ersichtlich, mit dem des Ausgangsproductes genau zusammenfallende Siedepunkt des Acetates verschob sich auch durch wiederholte Rectificationen nicht. Das Product wurde zur Analyse, zum qualitativen und quantitativen Nachweis des eingetretenen Acetyls verwendet.

b) Acetylirung mit Acetylchlorid.

Zu 5 *g* Substanz wurde etwas mehr als die für 2OH berechnete Menge frisch destillirten Acetylchlorids (4·5 *g*) zugefügt, wodurch unter heftiger Salzsäureentwicklung lebhafte Erwärmung eintrat. Zur Beendigung der Reaction wurde unter

Digitized by Google

Rückfluss noch einige Stunden am Wasserbade erwärmt, hierauf überschüssiges Acetylchlorid abdestillirt und im Übrigen das Reactionsproduct wie oben sub *a* gereinigt. Es zeigte schliesslich den Siedepunkt 136° unter 17 *mm* und erschien äusserlich mit dem früheren Acetylderivate identisch. Die erhaltenen Zahlen folgen unten. (Die bei früherer Gelegenheit erwähnte Oximirung eines Acetylderivates bezieht sich auf ein Product dieser Darstellung.)

c) Nach Liebermann (Berl. Ber., 11, 1619).

7 *g* Substanz wurden mit 40 *g* frisch destillirten Essigsäureanhydrids und 7 *g* durch Schmelzen entwässerten Natriumacetates durch sechs Stunden am Drahtnetz unter Rückflusskühlung gekocht. Die Reinigung des Reactionsproductes erfolgte in bekannter Weise. Siedepunkt des Acetates: 135° bei 17 *mm* Druck. Aussehen und Eigenschaften gleich den früheren.

d) Nach Claisen (Berl. Ber., 27, 3182).

8 *g* Substanz, 10 *g* Acetylchlorid (frisch destillirt), 16 *g* getrocknetes Kaliumcarbonat wurden zusammengebracht, die eintretende heftige Reaction schliesslich noch durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt. Die zusammengebackene Reactionsmasse wurde dann mit Wasser versetzt, das sich abscheidende Öl gut gereinigt. Siedepunkt des reinen Productes 136° bei 17 *mm*; nach Aussehen und Eigenschaften mit den obigen identisch.

e) Nach Grönewald (Archiv Pharm., 228, 124; vergl. auch Miller und Rohde).

6 *g* Substanz wurden in 35 *g* Essigsäureanhydrid gelöst und der Lösung ein kleiner Tropfen concentrirter Schwefelsäure zugefügt. Nach einigen Stunden Stehens wurde kurze Zeit aufgekocht, das dunkel gefärbte Reactionsgemisch vorsichtig in Wasser gegossen, die sich abscheidende Ölschichte zuerst mit Sodalösung, dann mit Wasser gewaschen, endlich getrocknet und destillirt. Siedepunkt des Productes: 133° bei 16 *mm*; in äusseren Eigenschaften von den früheren nicht unterschieden.

Digitized by Google

Die mit diesen Acetaten verschiedener Darstellung ausgeführten Elementaranalysen ergaben folgende Resultate:

0·2543 *g* Substanz *a* gaben 0·6061 *g* Kohlensäure und 0·2288 *g* Wasser.

0·2177 *g* Substanz *b* gaben 0·5181 *g* Kohlensäure und 0·1942 *g* Wasser.

0·3184 *g* der Substanz *c* gaben 0·7548 *g* Kohlensäure und 0·2796 *g* Wasser.

0·2438 *g* der Substanz *d* gaben 0·5798 *g* Kohlensäure und 0·2126 *g* Wasser.

0·1454 *g* der Substanz *e* gaben 0·3422 *g* Kohlensäure und 0·1252 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	a	*b*	*c*	*d*	*e*
C	65·00	64·90	64·66	64·86	64·18
H	10·00	9·91	9·84	9·69	9·74

	Berechnet für					
	$C_{12}H_{24}O_3$ (Ausgangsproduct)	$C_{14}H_{26}O_4$ (Monoacetat)	$C_{16}H_{28}O_5$ (Diacetat)	$C_{18}H_{30}O_6$ (Triacetat)	$C_{10}H_{18}O_3$ (Aldolacetat)	$C_{12}H_{22}O_4$ (Glykoldiacetat)
C	66·66	65·12	64·00	63·16	64·53	62·61
H	11·11	10·08	9·33	8·77	9·67	9·56

Wie ersichtlich, stimmt die Zusammensetzung[1] der bei den ersten Acetylirungen erhaltenen Producte — innerhalb der Fehlergrenzen — für das Monoacetat, die den Producten durchgreifenderer Acetylirung entsprechenden Kohlenstoff-Wasserstoffzahlen weisen ein mehr oder minder bedeutendes Minus auf. Es ist bereits früher auseinandergesetzt worden, dass diese Abweichungen nicht durch einen Gehalt an Aldolacetat bedingt sind, wie sie vielmehr auf Grund der »Ester«-Constitution des Condensationsproductes — durch den theilweisen

[1] Vergl. dazu die mit unseren völlig in Übereinstimmung stehenden Werthe, die Urbain (l. c.) bei der Analyse seines Acetates erhalten hat; er rechnet daraus natürlich ein Monoacetat von $C_8H_{16}O_2$.

Digitized by Google

Ersatz des Isobutyryl durch den Acetylrest — verständlich, wir möchten fast sagen nothwendig, erscheinen.

Wir schliessen an die Zusammenstellung der Analysenresultate die correspondirenden Ergebnisse der Verseifungen und möchten dazu Folgendes bemerken:

Gefunden wurde titrimetrisch die von den abgespaltenen Säuren neutralisirte Menge Base, respective die diesen Säuren äquivalente Menge $^1/_{10}$-normal Schwefelsäure. Die Umrechnung dieser Menge Säure auf organische Säure — Essigsäure — war natürlich nicht statthaft, da die abgespaltene Säure sich stets als Gemisch von Isobuttersäure mit Essigsäure erwies. In Folge dessen konnte keine Percentzahl an abgespaltenem »Acetyl« ermittelt werden. Man kann hingegen aus der angewandten Menge Substanz die Menge Base — oder äquivalente Schwefelsäure — rechnen, die den aus dem Ester abgespaltenen zwei Molekülen einwerthiger Säure entspricht, wofern man die Percentzahl Säurerest im Estermolekül, d. h. dessen Moleculargewicht kennt. Dieses ist aber nur in den beiden ersten Fällen = 258 (Monoacetat von $C_{12}H_{24}O_3$). Bei den anderen Acetylirungsproducten, bei denen theilweiser Ersatz von Isobutyryl durch Acetyl stattgefunden hat, ist das mittlere Moleculargewicht niedriger (aber jedenfalls bedeutend höher als 230, Diacetat des Glykols). Doch kann man es annähernd unter Zugrundelegung des correspondirenden Analysenresultates, das ein ungefähres Mass für den stattgehabten Ersatz bietet, schätzen. Auf solche Weise haben wir in jedem Falle die theoretisch geforderte Menge Base — Schwefelsäure —, der die abgespaltene Säuremenge entsprechen sollte, gerechnet, und die so ermittelten Zahlen finden sich im Folgenden unter »berechnet« neben den gefundenen. Die nahe Übereinstimmung der beobachteten und derartig gerechneten Werthe scheint uns eine nicht zu übersehende Stütze für die Richtigkeit unserer über die Acetylproducte geäusserten Ansicht.

In jedem Falle haben wir weiters den exacten Nachweis erbracht — damit auch die Annahme des »Aldolacetates« widerlegend —, dass bei der Verseifung der Acetylproducte thatsächlich Essigsäure und Isobuttersäure austreten und sich Oktoglykol bilde; letzteres haben wir aus dem neutralen Reactions-

Digitized by Google

gemisch ausgeäthert, die Säuren nach der Titration wieder isolirt und von einander getrennt. Dies geschah entweder durch partielle Freimachung der Säure oder durch fractionirte Krystallisation der Silbersalze. Es bezieht sich daher im Folgenden »Fraction I« immer auf Isobuttersäure (die zuerst übergehende, respective das zuerst auskrystallisirende Silbersalz liefernde).

Wir lassen die erhaltenen Resultate folgen.

a) 0·7856 *g* Acetat *a* wurde mit einem gemessenen Überschuss titrirten Barytwassers im Rohr auf 100° erhitzt. Die entstandenen organischen Säuren hatten eine Menge Baryts neutralisirt, die 61·34 cm^3 $^1/_{10}$-normal Schwefelsäure entspricht (berechnet 60·9). Aus dem Baryumsalze wurde die Säure durch Übersättigen mit Schwefelsäure und Übertreiben im Dampfstrome gewonnen, das Destillat in Silbersalz verwandelt und diese der fractionirten Ausscheidung zugeführt.

Fraction I. 0·1988 *g* vacuumtrockenes Salz liessen geglüht 0·1106 *g* metallisches Silber, d. h. 55·63% Ag (berechnet 55·38%).

Fraction II. 0·2787 *g* Salz liessen 0·180 *g* Ag, d. h. 64·59% (berechnet 64·67%).

Das bei der Verseifung ausserdem entstandene neutrale Product wurde als Oktoglykol erkannt.

b) 3·2541 *g* Acetylderivat *b* wurden mit einem gemessenen Überschuss titrirten alkoholischen Kalis einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Es wurden 1·4182 *g* Kali verbraucht (berechnet 1·412 *g*). Nach Neutralisiren des überschüssigen Kalis und Abdestilliren des Alkohols konnte dem Reactionsgemisch durch Äther Oktoglykol entzogen werden.

Aus der Kalisalzlösung wurden durch partielles Ansäuern und Überdestilliren zwei Säurefractionen gewonnen, deren Silbersalze analysirt wurden.

Fraction I. 0·1940 *g* Salz liessen abgeglüht 0·1102 *g* Ag, d. h. 56·65% (berechnet 55·38%).

Fraction II. 0·2095 *g* Salz liessen 0·1342 *g* Ag, d. h. 64·06% (berechnet 64·67%).

c) 2·4580 *g* Substanz *c* wurden mit überschüssigem Normalnatron einige Stunden unter Rückfluss gekocht. Es war eine

Digitized by Google

19·21 *cm*³ (berechnet 19·70 *cm*³) Normalschwefelsäure entsprechende Menge organischer Säure aus Natron gegangen. Diese Säure, in Freiheit gesetzt und in Silbersalz verwandelt, erwies sich als Gemisch von Essigsäure und Isobuttersäure.

0·3806 *g* Silbersalz liessen geglüht 0·2312 *g* metallisches Silber = 59·9% Ag (55·38—64·67%).

Auf eine fractionirte Abscheidung der reinen Salze wurde, da das Analysenergebniss deutlich genug war, verzichtet. Als neutrales Product war das Glykol entstanden.

d) 4·2763 *g* Acetat *d* wurden mit gesättigtem Kalkwasser am Rückflusskühler durch einige Stunden gekocht. Ein Theil des Öles ging hiebei in Lösung, ein anderer blieb als obenauf schwimmende Schichte. Nach Ausätherung dieses neutralen Productes, das sich als Glykol erwies, wurde die Kalksalzlösung eingeengt — auf die quantitative Bestimmung der entstandenen Säure wurde in diesem speciellen Falle verzichtet — und ein Theil des sich bei der Abdunstung ausscheidenden Kalksalzes analysirt.

0·2648 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Salz liessen geglüht 0·0785 *g* CaO, entsprechend 21·2% Ca (18·69—25·32%).

Aus einem anderen Theile des Kalksalzes wurde die Säure in Freiheit gesetzt, überdestillirt und zwei Endfractionen Silbersalz analysirt.

Fraction I. 0·2715 *g* Salz liessen 0·1521 *g* Silber = 56·01% Ag.
Fraction II. 0·2543 *g* Salz liessen 0·1632 *g* Silber = 64·21% Ag.

e) 0·2654 *g* Acetylderivat *e* wurden nach der von Wenzel[1] in letzter Zeit angegebenen Methode mit verdünnter Schwefelsäure verseift, die gebildete organische Säure in der loc. cit. angegebenen Weise im Vacuum überdestillirt und in $^1/_{10}$ normal Kalilauge aufgefangen. Verbraucht wurden 22·98 *cm*³ dieser

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 664 f. Herr Dr. F. Wenzel leistete uns bei dieser Bestimmung in liebenswürdiger Weise Assistenz, wofür wir ihm auch hier herzlich danken.

Digitized by Google

Lauge (berechnet 21·4 cm^3). Ins Destillat war auch ein wenig eines kampferähnlich-riechenden Öles mit übergegangen.

Nach Ausätherung desselben wurde aus der wässerigen Kalisalzlösung die flüchtige Säure wieder isolirt und in zwei Fractionen Silbersalz verwandelt.

Fraction I. 0·1330 *g* Salz liessen 0·0741 *g* Ag i. e. 55·70% (53·38).

Fraction II. 0·1484 *g* Salz liessen 0·0954 *g* Ag i. e. 64·30% (64·67).

Es ist also auch hier neben Essigsäure Isobuttersäure abgespalten worden.

Die bei den Verseifungen der Acetylderivate beobachtete leichte Abspaltbarkeit von Isobuttersäure zeigte sich auch bei den nunmehr zu erwähnenden Versuchen.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure.

Nachdem wir uns durch einen Vorversuch überzeugt hatten, dass das Condensationsproduct mit der zehnfachen Menge Wassers durch fünf Stunden zum Kochen erhitzt unangegriffen bleibe, wurden 5 *g* Substanz mit 25 *g* 1:4 verdünnter Schwefelsäure durch mehrere Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es trat scharfer Geruch nach Kampfer auf, eine sichtbare Veränderung des Öles war nicht zu bemerken. Der Kolbeninhalt wurde dann mit Kaliumcarbonat übersättigt, das neutrale Öl ausgeäthert. Aus der kalischen Flüssigkeit konnte durch Übersäuern mit Schwefelsäure und Übertreiben im Dampfstrom eine flüchtige Säure gewonnen werden, die quantitativ in das Kalksalz übergeführt wurde. Dasselbe wog 0·5142 *g*. Es verlor beim Trocknen im Toluolbad 0·1535 *g* Wasser, d. i. 29·85% (berechnet 29·64).

0·2138 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0562 *g* CaO entsprechend 18·77% Ca (berechnet 18·69% für isobuttersauren Kalk).

Es war also 0·3 *g* (circa) Isobuttersäure entstanden.

Das neutrale Öl im Gewichte von circa 4·6 *g* ergab bei der Destillation einen ganz geringen, nach Kampfer riechenden Vorlauf; die Hauptmenge ging beim Siedepunkte des Ausgangskörpers (250—253°) über und erwies sich als unverändert.

Digitized by Google

Daraufhin haben wir die Einwirkung der Schwefelsäure unter schärferen Bedingungen wiederholt.

15 *g* Substanz wurden mit der dreifachen Menge 1:3 verdünnter Schwefelsäure in zugeschmolzenen Röhren durch 15 Stunden auf 150° erhitzt. Das Öl hatte nach Verlauf dieser Zeit an Volum stark abgenommen, war dunkel gefärbt und roch intensiv nach Kampfer. Durch Durchschütteln mit Kaliumcarbonatlösung wurde es von Säuren befreit, dann gut gewaschen und getrocknet. Gewicht circa 9 *g*. Der fractionirten Destillation unterzogen, gab es schliesslich zwei Hauptfractionen, deren erste bei circa 123° g. D. überging, farblos und leicht beweglich war und sich durch starken, kampferähnlichen Geruch auszeichnete, während die zweite einen Siedepunkt von circa 260° zeigte, geruchlos, etwas gelb gefärbt und schwerer flüssig war. Nach diesen Eigenschaften war nicht zu zweifeln, dass die erhaltenen Producte mit den von Franke studirten Oxyden des Oktoglykols identisch seien, und ein directer Vergleich mit den uns von Dr. Franke freundlichst zur Verfügung gestellten reinen Körpern bestätigte diese Annahme in so überzeugender Weise, dass von der Analyse der beiden Substanzen abgesehen werden konnte.

Aus den vom Öl getrennten Kalisalzlösungen wurde nach dem Ansäuern mit Wasserdampf eine organische Säure übergetrieben, die quantitativ in Kalksalz umgewandelt wurde. Gewicht des trockenen Kalksalzes: 6·98 *g*, entsprechend 5·6 *g* Isobuttersäure.

0·4014 *g* des aus Wasser umkrystallisirten Salzes verloren im Toluolbad 0·1195 *g* Wasser = 29·70% (berechnet 29·64).
0·2819 *g* getrocknetes Salz liessen 0·0740 *g* Ca O, entsprechend 18·75% Ca (berechnet 18·69).

Schwefelsäure spaltet also bei energischerer Einwirkung aus dem Körper glatt ein Molekül Isobuttersäure ab und bildet gleichzeitig aus dem hiedurch entstehenden Glykol die Oxyde.

In ähnlicher Weise wirkt Jodwasserstoff bei 150° im Rohr spaltend auf das Condensationsproduct. Aus dem Reactionsgemisch konnte nur ein niedrig siedender Kohlenwasserstoff (der Octanreihe?) isolirt werden.

Digitized by Google

Hiemit wollen wir die Aufzählung der mit dem Condensationsproducte aus Isobutyraldehyd unternommenen Versuche unterbrechen und uns jenen zuwenden, die sich auf den aus Oktoglykol und Isobuttersäure entstehenden primären Monoester beziehen, dessen Studium wir aus den einleitend hervorgehobenen Gründen in Angriff nahmen. Wir standen also zunächst vor der Aufgabe, diese Verbindung aus den Componenten rein darzustellen, eine Aufgabe, die immerhin mit gewissen Schwierigkeiten verbunden ist, zumal das Product zum identificirenden Vergleiche bestimmt war, daher auf besondere Reinheit desselben Bedacht genommen werden musste. Nun fallen die Siedepunkte des Glykols selbst, des primären Monoesters und, wie vorauszusehen, auch die des secundären Esters und des Dibutyrates nicht weit auseinander, eine spätere Reinigung eines diese Körper im Gemenge enthaltenden Rohproductes der Esterification von Oktoglykol-Isobuttersäure durch fractionirte Destillation bot daher wenig Aussicht auf Erfolg. Wir mussten also trachten, uns ein Product herzustellen, das von vornherein weder mit Glykol, noch Dibutyrat, noch endlich mit dem isomeren Ester in irgend erheblicher Menge verunreinigt sein kann. Diesem unseren Bedürfnisse entsprachen die gebräuchlicheren Esterificirungsmethoden nicht. So waren alle jene ausgeschlossen, die vollständige Acylirung alkoholischer Hydroxyle bewirken (Erhitzen mit Säurechlorid oder Anhydrid), da sie in unserem Falle zum Dibutyrat geführt hätten. Es waren aber auch die mit Überschuss des Alkohols arbeitenden Methoden (z. B. die E. Fischer'sche) nicht anwendbar, weil das überschüssige Glykol vom Reactionsproducte nicht getrennt werden könnte.

Blosses Erhitzen der Säure mit dem Alkohol (z. B. im Rohr) bewirkt wieder nur ganz unvollständige Esterificirung, zieht also den gleichen Nachtheil mit sich; jene Methoden endlich, die auf der Zufügung wasserentziehender Mittel (concentrirter Schwefelsäure, Salzsäuregas) zum Gemisch von Alkohol und Säure beruhen, waren der Constitution des Oktoglykols wegen ausgeschlossen, das durch diese Agentien sofort selbst unter Bildung der Oxyde angegriffen wird.

Anderseits war die Methode des directen Erhitzens von Säure mit dem Alkohol für uns die brauchbarste, weil nach

Digitized by Google

den vorliegenden Untersuchungen von Berthelot und Menschutkin erwartet werden durfte, dass bei dieser Operation, so wie wir es benöthigten, die Esterificirung zuerst an der primären Alkoholgruppe statt hat. Nur mussten wir einen Weg finden, der gestatten sollte, einerseits möglichst viel des angewandten Glykols zu esterificiren, anderseits der Bildung von Diester vorzubeugen. Diesen Weg glauben wir nach mehrfachen Versuchen gefunden zu haben, und wollen wir im Folgenden die von uns erprobte

Darstellung des Oktoglykolmonobutyrats aus den Componenten

beschreiben.

14·6 *g* reines trockenes Oktoglykol und 8·8 *g* reine, wasserfreie Isobuttersäure[1] wurden in einem Kolben am Drahtnetz unter Rückfluss erhitzt. Ein in die Flüssigkeit eintauchendes Thermometer gestattete mit der Messung der Siedetemperatur einen Schluss auf das Fortschreiten der Reaction. Das bei Beginn des Kochens circa 155° (Siedepunkt der Isobuttersäure) zeigende Thermometer fiel, sobald nach längerer Zeit die Reaction begann — was sich auch durch das Prasseln des entstehenden Wassers bemerkbar macht —, auf circa 140° und hielt sich auf diesem durch das Mitverdampfen des Wassers erniedrigten Kochpunkt. Nach etwa sechsstündigem Kochen wurde der Zufluss des Rückflusskühlwassers abgestellt, und dadurch bewirkt, dass das bei der Reaction sich bildende Wasser allmälig wegdunste. (Allerdings verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen auch etwas Isobuttersäure. Diese wohl kaum in Belang kommenden Quantitäten können übrigens durch Zugabe einiger Tropfen Säure wieder in den Process zurückgebracht werden.)

Nach eintägigem Erhitzen, in dessen Verlaufe die Siedetemperatur, wenn ein Theil des Wassers auf die geschilderte Art entfernt wird, langsam ansteigt, wird der Kolbeninhalt über Nacht mit entwässertem Natriumsulfat (Chlorcalcium ist

---

[1] Wir verdanken beide Präparate der Zuvorkommenheit des Herrn Dr. A. Franke, dem wir hiemit unseren verbindlichsten Dank ausprechen.

Digitized by Google

aus bekannten Gründen nicht anwendbar, ebenso wenig natürlich Potasche) scharf getrocknet, am nächsten Tage das nun vom Wasser gänzlich befreite Product weiter, wie beschrieben, gekocht und so fort. Die Kochtemperatur steigt, je weiter die Reaction fortschreitet, das heisst, je mehr Isobuttersäure verbraucht ist, um so schneller, und wenn sie 240° erreicht hat, wird die Esterification unterbrochen, der Kolbeninhalt nach der Trocknung direct der fractionirten Destillation unterzogen. Hiebei ging fast das ganze Product (circa 20 *g*) von 240—260° (gewöhnlicher Druck) über. Trotz der angewandten Cautelen und trotz eines scheinbar ganz einheitlichen Siedepunktes enthält diese Partie noch nicht unbedeutende Mengen von unangegriffenem Oktoglykol (Siedepunkt 225°) und von Dibutyrat (Siedepunkt circa 264°), und nur durch vielfache Fractionirung theils im Vacuum, theils unter Atmosphärendruck gelingt es, bei 250° unter 760 *mm* ein Destillat (10—12 *g*) reinen Monoesters zu isoliren.

I. 0·3231 *g* dieses Productes gaben 0·3200 *g* Wasser und 0·7829 *g* Kohlensäure.

II. 0·2082 *g* des Esters gaben 0·2070 *g* Wasser und 0·5086 *g* Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}O_3$
	I.	II.	
C	66·08	66·62	66·66
H	10·88	11·04	11·11

(I. bezieht sich auf ein Product viermaliger, II. auf eines einer achtmaligen Fractionirung.)

Dieser Monoester des Glykols hat sich nun bei genauer Prüfung als identisch mit dem aus Isobutyraldehyd erhaltenen Condensationsproducte erwiesen, wie aus dem Folgenden hervorgeht:

Er stellt ein farbloses, nicht leicht bewegliches Öl von mildem angenehmen Geruche und bitter kratzendem Geschmacke vor, das in der Kälte nicht erstarrte.

Digitized by Google

Beobachtete Siedepunkte:

127° unter	14 *mm*
131	15
133	16
136	17
138	18
142	20
250—253	760

Das specifische Gewicht bei 15·7°, bezogen auf Wasser derselben Temperatur, ergab sich = 0·9476.

Ein Vergleich mit den Angaben, die wir oben über das Condensationsproduct aus Aldehyd gemacht haben, zeigt die Übereinstimmung der Constanten.

Vergleichende Untersuchung des chemischen Verhaltens beider Producte.

Wir haben dieselbe zwecks gewissenhafter Identification wieder aufgenommen und zunächst das Verhalten gegen Wasser nochmals geprüft, weil es uns immerhin merkwürdig erschien, dass der Ester durch langstündiges Kochen mit Wasser nicht verseift werde.

a) Ester aus Aldehyd.

5·10 *g* Substanz wurden mit der zehnfachen Menge Wassers durch fünf Stunden unter Rückfluss gekocht, wodurch Verminderung der Ölschichte nicht eintrat; auf eventuell entstandene organische Säure wurde mit $^1/_{10}$-normal Natron geprüft. Der zweite Tropfen bewirkte bleibende Röthung des Phenolphtaleïns (Verbrauch circa 0·08 cm^3). Das Öl wurde erschöpfend ausgeäthert — Gewicht circa 4·9 *g* — und destillirt. Siedepunkt 250—252°, unveränderter Ester.

b) Ester aus den Componenten.

5·08 *g* Substanz wurden mit der zehnfachen Menge Wassers fünf Stunden unter Rückfluss gekocht: Entstandene Säure entsprechend 0·08 cm^3 $^1/_{10}$-normal Natron. Neutrales

Digitized by Google

Product: Gewicht 4·8 *g*, Siedepunkt 249—253°; unverändertes Ausgangsmaterial.

Es tritt also durch Wasser bei 100° nur spurenweise Verseifung ein; diese erfolgt aber ausserordentlich glatt — wie wir schon bei einem unserer ersten Versuche gesehen haben — und quantitativ durch alkoholisches Kali.

a) Ester aus Aldehyd.

1·0922 *g* Substanz wurden mit überschüssiger gemessener Menge alkoholischen Kalis einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Bei der Rücktitration wurde gefunden, dass eine 50·8 *cm*³ $^1/_{10}$-normal Schwefelsäure entsprechende Menge Isobutyrylrest sich abgespalten hatte, entsprechend 33·01% (berechnet 32·87% C_3H_7CO für $C_{12}H_{24}O_3$). Ferner wurde durch erschöpfende Ausätherung des neutralisirten Kolbeninhaltes eine Krystallisation von Oktoglykol erhalten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht 0·729 *g* wog (berechnet aus der angewandten Menge Esters 0·7382 *g* Glykol).

b) Ester aus den Componenten.

1·099 *g* Substanz, in gleicher Weise behandelt, spalteten die 50·0 *cm*³ $^1/_{10}$-normal Schwefelsäure entsprechende Menge Isobutyryl ab (d. i. 32·56% statt 32·87%) und lieferten 0·738 *g* Oktoglykol (berechnet 0·742 *g*).

Ebenso glatt verlauft die Hydrolyse durch Schwefelsäure, und braucht man zu diesem Behufe die Einwirkung nicht, wie wir es oben gethan, im Rohr vor sich gehen zu lassen. Vielmehr erfolgt dieselbe schon bei Wasserbadwärme quantitativ, wenn man die Concentration der Schwefelsäure entsprechend erhöht. Doch darf man anderseits mit ihr nicht zu hoch gehen, weil sonst die Säure anderweitig zersetzend auf die organische Substanz wirkt und dadurch Bildung von schwefliger Säure veranlasst wird, die bei der Bestimmung des abgespaltenen Säurerestes stört. Unter Berücksichtigung dieser Erfahrungen konnten wir die Verseifung in der von Wenzel[1] angegebenen

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 664 f.

Digitized by Google

Weise ausführen und daran die Bestimmung der Isobuttersäure nach dem von diesem Autor für Essigsäure ausgearbeiteten expediten Verfahren anschliessen.

a) Ester aus Aldehyd.

0·2147 *g* Substanz gaben nach erfolgter Verseifung ein Destillat, das 10·05 cm^3 $^1/_{10}$-normal Natron neutralisirte:

Gefunden $CO.C_3H_7$ 33·20%, berechnet 32·87%.

b) Ester aus den Componenten.

0·2539 *g* Substanz gaben ein Destillat, das 11·8 cm^3 $^1/_{10}$-normal Lauge neutralisirte, entsprechend 33·0% Isobutyryl.

Endlich haben wir die Oxydationsproducte in den Kreis unserer identificirenden Vergleiche gezogen und constatirt, dass sich die beiden Ester verschiedener Herkunft bei der Oxydation gleich verhalten und identische Derivate liefern. Diese wollen wir im Folgenden etwas näher beschreiben.

Oxydation des Esters.

Zu 14·4 *g* in viel Wasser suspendirten Esters wurde eine circa einprocentige, mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von 10·5 *g* Kaliumpermanganat (die für zwei Sauerstoffatome berechnete Menge) unter gutem Umschütteln allmälig zugefügt, indem mit der Zugabe eines frischen Tropfens gewartet wurde, bis die Entfärbung des zuletzt eingebrachten erfolgt war. Die Operation dauert 8—11 Tage. Nach Beendigung der Zugabe wird das Oxydationsgemisch sammt dem ausgeschiedenen Braunstein direct erschöpfend (10—15mal) mit Äther ausgeschüttelt, das extrahirte Product nach Verjagen des Äthers mit Sodalösung so lange gewaschen, als es Säure abgibt, dann gereinigt und getrocknet. In die Sodalösung gehen verschiedene organische Säuren, unter denen wir bis jetzt Isobuttersäure und mit einiger Wahrscheinlichkeit die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$[1] constatiren konnten.

[1] Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 92.

Digitized by Google

Das neutrale Öl gibt nach mehrfacher Fractionirung im Vacuum zwei Hauptpartien, deren erste einen Siedepunkt von 138° zeigt, deren zweite bei 156—160° übergeht.

A. Das niedrige Oxydationsproduct

stellt ein farbloses, nicht schwer bewegliches Öl von intensivem, aber nicht unangenehmen Geruch vor, das von dem Ausgangsproduct trotz des naheliegenden Siedepunktes (135° bei 17 *mm*) scharf unterscheidbar ist.

Die Analyse der wiederholt destillirten Substanz ergab:

I. 0·1507 *g* Substanz lieferten 0·3729 *g* Kohlensäure und 0·1395 *g* Wasser.
II. 0·2909 *g* Substanz lieferten 0·7206 *g* Kohlensäure und 0·2753 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	$C_8H_{14}O_2$	$C_{12}H_{22}O_3$
C	67·48	67·55	67·61	67·29
H	10·28	10·49	9·68	10·28

Wenngleich die Analyse schon deutlich für die Formel $C_{12}H_{22}O_3$ spricht, haben wir es doch nicht unterlassen — bei der Wichtigkeit der Frage —, durch Moleculargewichtsbestimmung zu constatiren, ob ein Derivat des C_8- oder des C_{12}-Complexes vorliege.

Dampfdichtebestimmung nach der Methode von A. W. Hofmann:

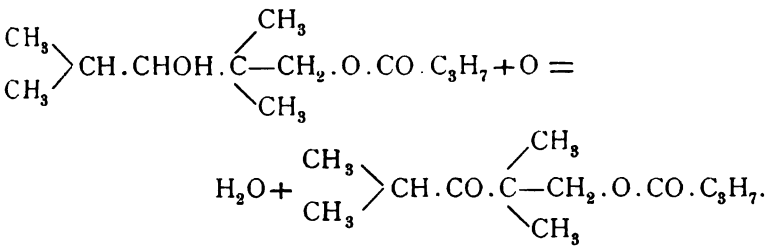
Gewicht der Substanz	0·1026 *g*
Quecksilbersäule (dampfumspült)	664 cm^3
» (ausserhalb des Mantels)	132 cm^3
Versuchstemperatur (Anilindampf)	183·7°
Aussentemperatur	36°
Barometerstand bei 26° C	748·8 *mm*
Gewicht des verdrängten Quecksilbers	2287 *g*

Digitized by Google

Aus diesen Daten ergibt sich:

		Berechnet für	
		$C_8H_{14}O_2$	$C_{12}H_{22}O_3$
D_l	7·05	4·23	7·41
Mg .....203·6		142	214

Die Oxydation des Esters scheint also nach folgendem Schema verlaufen zu sein:



Für die hieraus resultirende Constitutionsauffassung des in Rede stehenden Derivates sprechen folgende experimentell gefundenen Thatsachen, welche zeigen, dass in dem Oxydationsproducte einerseits keine acetylirbare Hydroxylgruppe mehr vorhanden, anderseits der leicht abspaltbare Isobutyrylrest intact geblieben ist:

4 *g* Substanz wurden zwecks Acetylirung mit überschüssigem Acetylchlorid einige Zeit gekocht, das erhaltene und gut gereinigte Product, da es im Siedepunkte keinen Unterschied von dem Ausgangsmaterial zeigte, direct der Verseifung mit Kali zugeführt. Hiebei resultirte einerseits ein neutrales Öl von kampferähnlichem Geruche, anderseits war an das Kali organische Säure getreten, die, mit Schwefelsäure freigemacht und abgeblasen, sich als reine Isobuttersäure erwies, wie die Analyse des aus dem gesammten sauren Destillat dargestellten und nicht fractionirten Silbersalzes zeigte.

0·2982 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrocknetes Salz liessen beim Glühen 0·1659 *g* metallisches Silber, entsprechend 55·63% Ag (Theorie 55·38%).

Die Verseifung des — durch die Acetylirung also nicht angegriffenen — Productes, die hier durch Kali bewirkt wurde, gelingt auch durch gesättigtes Kalkwasser.

Digitized by Google

2 *g* Substanz wurden mit Kalkwasser am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht, wodurch anscheinend ein Theil des Öles in Lösung ging, während ein anderer Theil ungelöst obenauf schwamm. Dieser wurde durch Destillation des Kolbeninhaltes mit Wasserdämpfen übergetrieben und als farbloses, stark nach Kampfer riechendes Öl erhalten, das wahrscheinlich das Ketol $(CH_3)_2CH.CO.C.(CH_3)_2CH_2OH$ vorstellt.

Die Lösung der Kalksalze wurde eingeengt, und das sich bei der Abdunstung ausscheidende, wohl ausgebildete Kalksalz nach der Trocknung — im Vacuum und im Toluolbad — analysirt, wobei die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung mit der Kalkbestimmung nach dem von Lieben und Zeisel angegebenen Verfahren[1] — Verbrennen im gedeckten Platinschiffchen und nachheriges Glühen des letzteren bis zur Gewichtsconstanz — vereinigt wurde.

I. 0·1529 *g* Kalksalz gaben im Ganzen (direct durch Absorption gefundene, wie aus dem Gewichtsverlust des $CaCO_3$ entnommene) 0·2471 *g* Kohlensäure und 0·0862 *g* Wasser und liessen 0·0409 *g* CaO.

II. 0·1804 *g* Kalksalz gaben im Ganzen 0·2928 *g* Kohlensäure, ferner 0·1023 *g* Wasser und 0·0479 *g* Calciumoxyd.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C_3H_7CaOCa
C	44·07	44·26	44·86
H	6·26	6·30	6·54
Ca	19·14	19·00	18·69

Die Abweichungen von den berechneten Zahlen dürften ihren Grund in einer Verunreinigung des Calciumsalzes durch Kalk, von der Bildung herrührend, finden. In der That reagirt die Kalksalzlösung schwach alkalisch.

Wir haben es nicht unterlassen, noch auf anderem Wege festzustellen, dass dieses Salz thatsächlich isobuttersaurer Kalk sei und nicht etwa ein Salz einer anderen höheren Säure vorstelle.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IV, 27—28.

Digitized by Google

Wir sind folgendermassen verfahren:

Ein Theil des Kalksalzes wurde in Wasser gelöst und zu der auf 50° erhaltenen Lösung tropfenweise eine sehr verdünnte Oxalsäurelösung zugefügt, bis der Neutralisationspunkt gerade erreicht war. Von dem erhaltenen geringen Niederschlag von Calciumoxalat wurde abfiltrirt, das klare Filtrat abgedampft und zur Gewichtsconstanz gebracht.

Das trockene Kalksalz wurde wieder gelöst und in der Wärme mit oxalsaurem Ammon in geringem Überschusse gefällt, der oxalsaure Kalk abfiltrirt getrocknet und als Calciumoxyd gewogen.

0·1612 *g* Kalksalz gaben auf diese Weise behandelt 0·0418 *g* CaO entsprechend 18·52% Ca (berechnet 18·69%).

Im Filtrat von oxalsaurem Kalk war die organische Säure als Ammonsalz neben zugesetztem oxalsaurem Ammon. Letzteres wurde durch Ausfällen mit Gypswasser-Ammoniak entfernt, das zuletzt erhaltene Filtrat mit Schwefelsäure übersättigt und die flüchtige Säure überdestillirt. Sie erwies sich in Silbersalz verwandelt als reine Isobuttersäure.

0·114 *g* Silbersalz liessen abgeglüht 0·063 *g* metallisches Silber, d. i. 55·26% Ag (Theorie 55·38%).

Sonach kann es nicht mehr zweifelhaft sein, dass das aus dem niedrigen Oxydationsproduct durch Kalkwasser entstehende Kalksalz nicht das Salz einer entsprechenden höheren Säure, sondern isobuttersaurer Kalk sei, der seine Entstehung der Verseifung des Ketolesters verdankt. Das hiebei auftretende zweite Verseifungsproduct bildet, wie erwähnt, noch Gegenstand unserer Untersuchung.

B. Das höhersiedende Oxydationsproduct

vom Siedepunkte 156—160° (17 *mm*) ist ein dickes farbloses Öl von schwachem faden Geruche. Die Untersuchung desselben hat uns noch nicht vollen Einblick in die Constitution dieses Derivates gewährt; wir wollen darum hier nur jene Thatsachen anführen, die uns veranlassen, den Körper gleich dem früheren für ein Oxydationsproduct des »unverseiften Estermoleküles« zu halten.

Digitized by Google

Die bei der Elementaranalyse des Körpers selbst erhaltenen Zahlen (gefunden C:60·77, 61·32, H:9·48, 9·41) gestatten noch verschiedene Auslegung. Durch Kochen des Productes mit gesättigtem Kalkwasser wird aber ein — schwerlösliches — Kalksalz erhalten, das bei der Analyse Zahlen lieferte (C:54·26, 54·16; H:8·42, 8·51, Ca:7·77, 7·65, 7·44, 7·40), die deutlich für ein Molekül mit zwölf Kohlenstoffatomen sprechen, zumal die Übereinstimmung mit den von der Formel $C_{12}H_{23}O_5ca$ geforderten Werthen (C:53·93, H:8·61, Ca:7·49) eine recht scharfe ist.

Auf eine nähere Erörterung der Constitution dieser Verbindung können wir hier nicht eingehen, hoffen aber bald in der Lage zu sein, auf Grund eines vervollständigten experimentellen Materiales über die Constitution der Oxydationsproducte des Esters nähere Mittheilung zu machen. Die gleiche Hoffnung sprechen wir auch bezüglich der anderen in dieser Abhandlung noch offen gelassenen Fragen aus, deren eingehendes Studium uns derzeit beschäftigt.

Wir können diese Mittheilung nicht schliessen, ohne Herrn Hofrath Lieben für das überaus warme Interesse, das er unseren Versuchen, deren Fortschreiten er nicht nur mit reger Theilnahme verfolgte, sondern auch angelegentlich durch freundlichen Rath förderte, dauernd entgegengebracht hat, auch an dieser Stelle unseren herzlichsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. III. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

VII. SITZUNG VOM 3. MÄRZ 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II.a, Heft VIII und IX (October und November 1897).

Der prov. Secretär theilt ein vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelaufenes Telegramm ddo. Suez, 20. Februar, mit, wonach sich an Bord Alles wohl befindet.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Hann in Graz übersendet eine Abhandlung von Ed. Mazelle, Adjunct am astr.-met. Observatorium in Triest, unter dem Titel: »Verdunstung des Meerwassers und des Süsswassers«.

Das w. M. Herr Prof. F. Lippich übersendet eine Arbeit von Priv. Doc. Dr. Josef R. v. Geitler aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag, betitelt: »Über elektrische und magnetische Zerlegung der Kathodenstrahlung«.

Der prov. Secretär legt zwei Abhandlungen von Josef Altmann, Ingenieur in Wien, vor:

1. »Luftwiderstand. Abhängigkeit der Schallfortpflanzungsgeschwindigkeit von der Geschwindigkeit der Erregung.
   Bewegungsart und Form von Flächen zur Erzielung eines möglichst grossen Luftwiderstandes pro Arbeitseinheit«.
2. »Compressions-Erscheinungen in geschlossenen Gefässen«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet eine im III. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Dr. Paul Cohn: »Über Morphin-Chinolinäther«

Digitized by Google

Herr Emil Reinhold in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität unter der Aufschrift: »Selbständige Kuppelung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Abhandlung von Dr. J. M. Eder und E. Valenta: »Die Spectren des Schwefels«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben legt eine Arbeit aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien von Moriz Lilienfeld und Siegfried Tauss vor, welche den Titel führt: »Über das Glycol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Arbeit von I. Klemenčič aus dem physikalischen Institute der k. k. Universität in Innsbruck unter dem Titel: »Weitere Untersuchungen über den Energieverbrauch bei der Magnetisirung durch oscillatorische Condensatorentladungen«.

Herr Dr. M. Smoluchowski Ritter v. Smolan in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über den Temperatursprung bei Wärmeleitung in Gasen«.

Herr Dr. Karl A. Redlich in Leoben überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Eine Wirbelthierfauna aus dem Tertiär von Leoben«.

Digitized by Google

Über das Glykol und Aldol aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd

von

Moriz Lilienfeld und **Siegfried Tauss.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Fossek und Swoboda veröffentlichten in den Monatsheften, XI. Bd., S. 383 eine Arbeit: »Über einige von Isobutyraldehyd derivirende ‚Glykole'« und schrieben diesen die Constitution der disecundären *a*-Glykole zu. Lieben, gestützt auf die Arbeiten seiner Schüler,[1] legte die Einwirkung von alkoholischem Kali ausführlich dar und folgerte aus den in diesen Arbeiten erreichten Resultaten, dass die von Fossek[2] dargestellten zweiwerthigen Alkohole nicht als *a*-disecundäre, sondern als primär-secundäre β-Glykole anzusehen sind.[3]

Um diese Frage in einem speciellen Falle zu entscheiden, unternahmen wir auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben die Untersuchung der Constitution des aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd entstehenden Glykols.

Bei der Darstellung des Ausgangsproductes befolgten wir genau die Angaben Fossek's. In 200 *g* alkoholischen Kalihydrats ($13^1/_2\%$) liessen wir allmälig ein Gemisch von 55·5 *g* (entsprechend 2 Molekülen) Isobutyraldehyd und 33·3 *g* (entsprechend 1 Molekül) Isovaleraldehyd zufliessen. Die Flüssigkeit erwärmte sich hiebei schwach. Nach dem Erkalten wurde

---

[1] Monatshefte, 1897: Just S. 76, Franke S. 85.

[2] Monatshefte, 1883, S. 633; 1884, S. 119; 1890, S. 383.

[3] Monatshefte, 1896, S. 68.

Digitized by Google

das überschüssige Kalihydrat mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, der Alkohol am Wasserbade abdestillirt und der Rückstand allmälig mit so viel Wasser versetzt, bis sich kein Öl mehr abschied und das Kaliumsulfat gelöst war. Das Öl wurde mit Äther extrahirt und nach Abdunsten des Äthers im evacuirten Raum der Destillation unterworfen.

Die Hauptmenge ging bei 16 *mm* Druck und 135° constant als dickflüssiges, in der Vorlage zu kugeligen Aggregaten erstarrendes Öl über. Die Krystalle schmolzen bei 79—80° C. und destillirten bei Atmosphärendruck bei 231—232° C. Diese physikalischen Constanten stimmen mit den Angaben Fossek's überein.

Analyse:

0·1818 *g* Substanz gaben 0·4519 *g* CO_2 und 0·21 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{20}O_2$
C	67·8	67·5
H	12·8	12·5

Constitution des Glykols $C_9H_{20}O_2$.

Um die Constitution des Körpers zu ermitteln, unterwarfen wir ihn der Oxydation. Selbe wurde mit der auf 2 Atome O berechneten Menge $KMnO_4$ in neutraler Lösung ausgeführt. Zu 20 *g* des Glykols, welche in 2 *l* Wasser suspendirt waren, wurden 26·4 *g* $KMnO_4$ in concentrirter wässeriger Lösung auf einmal zugesetzt. Nachdem sich die Lösung vollständig entfärbt hatte, was nach etwa zehntägigem Stehen der Fall war, wurde die Flüssigkeit sammt dem ausgeschiedenen Braunstein mit Wasserdampf destillirt.

Mit den ersten Antheilen ging ein in Wasser schwer lösliches, angenehm riechendes Öl über, welches später untersucht wurde.

Der Destillationsrückstand wurde durch Filtration von Braunstein getrennt, am Wasserbade eingeengt und mit Schwefelsäure angesäuert. Hiebei schied sich ein dickes, gelb gefärbtes Öl ab, welches mit Äther aufgenommen wurde. Nach Abdunsten

Digitized by Google

des Äthers im Vacuum hinterblieb ein dickes Öl, welches durch den Geruch wahrnehmbare flüchtige Säuren enthielt.

Da diese durch längeres Stehen über Kali und Schwefelsäure nur unvollständig entfernt werden konnten, wurde das Öl, in Wasser suspendirt, der Destillation mit Wasserdampf so lange ausgesetzt, als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Der Rückstand wurde mit Äther ausgezogen, und nach dessen Abdunsten im Vacuum erstarrte der Körper zu einem weissen Krystallkuchen. Der Körper war analysenrein und zeigte stark saure Reaction.

Analyse:

0·23 *g* Substanz gaben 0·5204 *g* CO_2 und 0·2175 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{18}O_3$
C	61·70	62·06
H	10·50	10·34

Der bei dieser Oxydation resultirende Körper, eine Oxysäure, zeigte den Schmelzpunkt von 69—70° (nicht corr.), reagirt stark sauer, ist sowohl in kaltem, als heissem Wasser unlöslich, schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Äther.

Aus einem Theil der Säure bereiteten wir durch Erhitzen mit feuchtem Silberoxyd am Rückflusskühler das Silbersalz, welches weisse glänzende Blättchen darstellt. Beim Abglühen gaben 0·206 *g* des im Vacuum getrockneten Salzes 0·0786 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{17}O_3Ag$
Ag	38·16	38·21

Nun schritten wir an die Untersuchung des bei der Oxydation entstandenen flüchtigen Öles. Nachdem es von der wässerigen Schichte getrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet war, wurde es destillirt, wobei die Hauptmenge zwischen 135 bis 137° C. überging.

Digitized by Google

Analyse:

0·1926 *g* geben 0·5184 *g* CO_2 und 0·213 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}O$
C	74·92	75·00
H	12·25	12·5

Es lag die Vermuthung nahe, dass dieser Körper das Isopropyl-Isobutylketon sei, dessen Entstehung durch die Oxydation der Oxysäure denkbar ist. Alle Versuche, mit frisch hergestellter Sulfatlauge die für viele Ketone charakteristische Verbindung zu erhalten, schlugen fehl. Um also über die Constitution und die Möglichkeit der Entstehung dieses Körpers genauen Aufschluss zu erlangen, unterwarfen wir die Oxysäure der Oxydation, da in Folge geringer Ausbeute an Keton die zu seiner Oxydation nöthigen Mengen nicht beschafft werden konnten.

Oxydation der Oxysäure.

10 *g* der Säure wurden in 1 *l* verdünnter Schwefelsäure (1 H_2SO_4:20 H_2O) suspendirt und dazu eine concentrirte Lösung von 3·7 *g* $KMnO_4$, ber. auf 1 O auf einmal eingetragen. Das Oxydationsgemisch, das von Zeit zu Zeit geschüttelt wurde, um die unlösliche Säure in innige Berührung mit $KMnO_4$ zu bringen, entfärbte sich nach etwa drei Stunden und wurde mit Wasserdampf abdestillirt. Es ging hiebei neben einem sauer reagirenden, wässerigen Destillate das schon oben erwähnte Keton in geringer Menge über.

Behufs Bestimmung der flüchtigen Säuren wurde das Destillat mit Ag_2O am Rückflusskühler bis zum Verschwinden der sauren Reaction erhitzt, vom überschüssigen Silberoxyd abfiltrirt. Die entstandenen Salze wurden durch fractionirte Krystallisation von einander getrennt. Die erste und letzte Fraction wurde analysirt

Digitized by Google

Erste Fraction.

0·1197 *g* des Salzes hinterliessen nach Abglühen 0·0599 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_9O_2Ag$
Ag	50·04	51·67

Letzte Fraction.

0·1424 *g* des Salzes gaben nach Abglühen 0·0784 ° Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_7O_2Ag$
Ag	55·05	55·35

Die mittleren Fractionen wurden, da sie vermuthlich das Gemisch der Salze der beiden Säuren enthielten, nicht weiter untersucht.

Wie aus diesen Analysenresultaten ersichtlich, entstanden bei der Oxydation der Oxysäure hauptsächlich Isobutter- und Isovaleriansäure, welches Ergebniss genügenden Aufschluss über die Constitution der Säure, ihres Ausgangsproductes, des Glykols und in letzter Linie des Ketons ergibt.

Verhalten der Oxysäure zu verdünnter Schwefelsäure.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die β-Oxysäuren, wenn man sie mit verdünnter H_2SO_4 unter Druck erhitzt, unter Wasseraustritt in ungesättigte Säuren übergehen. Da die von uns dargestellte Säure eben eine solche β-Oxysäure ist, versuchten wir durch Erhitzen derselben mit verdünnter H_2SO_4 im zugeschmolzenen Rohre zu der betreffenden Säure zu gelangen.[1] In fein gepulverter Form wurden 7 *g* derselben in der etwa zehnfachen Menge verdünnter H_2SO_4 ($1\,H_2SO_4 : 5\,H_2O$) im Kanonenrohre acht Stunden lang auf 140—150° C. erhitzt.

Nach dem Öffnen des Rohres, in welchem nur geringer Druck constatirt werden konnte, wurde die Flüssigkeit mit

[1] Franke erhielt bei der ähnlichen Operation ein 1, 4-Lacton. Bei der Analogie unserer Oxysäure erwarteten wir ebenfalls die Bildung eines Lactons.

Digitized by Google

Wasserdämpfen destillirt. Es ging hiebei ein wässeriges, schwach saures Destillat über, welches näher untersucht wurde. Nebenbei gewannen wir einen Tropfen eines dicken Öles — farblos —, das vielleicht das gesuchte Lacton war, sich aber seiner geringen Menge wegen jedweder Untersuchung entzog. Als Rückstand hinterblieb im Destillationskolben ein zähes, schmieriges, dunkelbraunes Öl, welches nach dem Erkalten harzartig erstarrte und nicht weiter untersucht wurde.

Das erwähnte Destillat wurde mit Calciumcarbonat neutralisirt, eingedampft, mit ausgekochtem destillirten Wasser ausgezogen, von überschüssigem $CaCO_3$ abfiltrirt und eingedampft. Es hinterblieb ein weisses krystallinisches Pulver, dessen Menge nach dem Trocknen im Toluolbade 0·0593 *g* betrug.

Diese geringe Menge verhinderte uns, die Säuren aus diesem Gemische freizumachen und zu bestimmen, und begnügten wir uns mit der Gesammtbestimmung.

0·0593 *g* Ca-Salz hinterliess nach Abglühen 0·0148 *g* CaO, ber. für Ca 0·0105 *g*.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_4H_7O_2)_2Ca$	Berechnet für $(C_5H_9O_2)_2Ca$
Ca	17·72	18·69	16·52

Der gefundene Werth liegt in der Mitte zwischen den für Isobuttersäure und Isovaleriansäure sich berechnenden. Aus diesem Analysenergebnisse ist zu entnehmen, dass die H_2SO_4 wahrscheinlich spaltende Wirkung hatte.

Durch die erhaltenen Oxydationsproducte ist zur Genüge erwiesen, dass der Reactionsverlauf bei der Condensation der beiden Aldehyde zum Glykol nach Lieben's Auffassung vor sich geht.

$$\begin{matrix}(CH_3)_2.CH.COH\\(CH_3)_2.CH.COH\end{matrix} + (CH_3)_2.CH.CH_2.COH + KOH =$$
$$= (CH_3)_2.CH.COOK + (CH_3)_2.CH.CH_2.CH.OH.C(CH_3)_2.CH_2OH.$$

Denn von den beiden Formeln

$(CH_3)_2CH.CH_2.CH.OH.OH.CH.(CH_3)_2$ nach Fossek,

$(CH_3)_2C.CH.OH.CH_2.CH.(CH_3)_2$ nach Lieben
$\quad\quad\quad

lässt nur die letzte die Möglichkeit der von uns erhaltenen Oxydationsproducte zu.

Aus der Oxysäure

$$(CH_3)_2 . \underset{\displaystyle COOH}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CH . OH . CH_2 . CH . (CH_3)_2$$

erklärt sich durch weitere Oxydation die intermediäre Bildung einer β-Ketosäure

$$(CH_3)_2—\underset{\displaystyle COOH,}{\overset{\displaystyle |}{C}}—CO—CH_2 . CH . (CH_3)_2$$

welche, als solche unbeständig, sofort CO_2 abspaltet und das Keton $(CH_3)_2—CH . CO—CH_2 . CH . (CH_3)_2$ bildet.

Es ist daher der erhaltene zweiwerthige Alkohol als primär-secundäres β-Glykol aufzufassen.

Ausser der oben angegebenen Constitutionsformel für das Glykol wäre auch eine zweite denkbar, welche veranschaulicht werden kann durch

$$(CH_3)_2CH—CHOH—\underset{\displaystyle CH_2 . OH.}{\overset{\displaystyle |}{CH}}—CH . (CH_3)_2$$

Die erstere erscheint uns jedoch wahrscheinlicher und entspricht eher dem Lieben-Zeisel'schen Aldehydcondensationsgesetze.

Einwirkung der Schwefelsäure auf das Glykol.

Fossek und Swoboda untersuchten bereits die Einwirkung der Schwefelsäure verschiedener Concentration auf die von ihnen dargestellten Glykole. Es verhielten sich diese Körper zur Schwefelsäure stets so, dass zwei isomere Producte, ein nieder und ein höher siedendes, resultirten. Die Mengen, in welchen die Körper erhalten wurden, variirten mit den Concentrationsverhältnissen der Schwefelsäure und der Natur der Glykole. Nach den durch die Autoren ausgeführten Dampfdichtebestimmungen erwies sich, dass dem höher siedenden Producte stets ein doppelt so hohes Moleculargewicht zukomme als dem nieder siedenden.

Digitized by Google

Nach der von ihnen angenommenen Constitution des Glykols aus Isobutyr- und Isovaleraldehyd, als Isopropyl-Isobutyläthylenglykol, erschien dieser Körper als dem Pinakon ähnlich constituirt, und bezeichneten sie in Folge dessen die daraus durch Schwefelsäure entstehenden Körper als α- und β-Pinakoline.

Wir gingen nun daran, uns Klarheit über die Beschaffenheit dieser Körper zu verschaffen. Nahe liegend war der Gedanke, dass der nieder siedende Körper, den wir nach Fossek's Angaben mit concentrirter H_2SO_4 in der Kälte in ziemlich guter Ausbeute bekamen, ein substituirtes Trimethylenoxyd sei, und steht diese Annahme mit der von uns angegebenen Constitution des Glykols in Übereinstimmung. Dass der Sauerstoff in diesem Körper in einer Oxydverbindung vorliegt und nicht einer Carbonylgruppe angehört, bestätigte das negative Resultat bei dem Versuch, ein Oxim darzustellen. Anderseits konnte der Körper kein substituirtes Äthylenoxyd sein, denn als wir ihn mit Wasser durch 12 Stunden auf 120—140° erhitzten, wurde er nicht in das Glykol, von dem wir ausgegangen waren, zurückverwandelt, sondern blieb völlig unverändert. Die Oxydation dieses Körpers könnte vielleicht Klarheit über seine Constitution verschaffen.

Oxydation des nieder siedenden Oxyds.

Beim Ausführen derselben stiessen wir auf unerwartete Schwierigkeiten, und gelang es uns selbst bei den günstigsten Versuchsbedingungen nicht, einheitliche Oxydationsproducte zu gewinnen, die uns über das Oxyd aufklären hätten können. Ein analoges Oxyd hatte Franke bereits früher in Händen, das so wie unser Oxyd durch Einwirkung der Schwefelsäure auf ein β-Glykol (aus Isobutyraldehyd) gewonnen worden war.

Bei der Oxydation dieses Oxydes mit $KMnO_4$ bei Gegenwart von H_2SO_4 resultirte ein krystallinischer, sauer reagirender Körper, der sich unzweifelhaft als 1, 4-Lacton erwies. Als solches musste es (ausgenommen eine intramoleculare Verschiebung) aus einem 1, 4-Oxyde entstehen. Nun erklärte Franke die Entstehung dieses 1, 4-Oxydes aus einem 1,3(β)-Glykol durch eine merkwürdige Umlagerung und Wasser-

Digitized by Google

abspaltung.[1] Es war denkbar, dass unser Oxyd analoge Zusammensetzung hätte und bei der Oxydation ein 1,4-Lacton liefern würde. Zahlreiche Vorversuche führten nicht zum Ziele. Wir oxydirten mit $KMnO_4$ in neutraler, schwach und stark saurer Lösung. Wir wandten die berechnete Menge, einen Überschuss und die halbberechnete Menge vom $KMnO_4$ an. In jedem Falle bekamen wir neben viel unverändertem Oxyd geringe Mengen flüchtiger Säuren und Aceton, und beobachteten während des Oxydationsprocesses reichliche CO_2-Entwicklung.

Da uns das $KMnO_4$ nicht zum Ziele führte, oxydirten wir mit Chromsäure einmal in Eisessig, das anderemal in einer hochpercentigen Essigsäure. Beide Oxydationsgemische wurden durch 14 Tage am Rückflusskühler gekocht. Auch diesmal constatirten wir CO_2-Entwicklung, erhielten den grössten Theil des Oxydes unverändert zurück neben flüchtigen Säuren. Da es uns nicht gelang, Producte zu erhalten, von deren Beschaffenheit auf die Constitution des Oxydes ein sicherer Schluss zu ziehen war, gingen wir daran, die bei der Oxydation gebildeten flüchtigen Säuren zu bestimmen. Zum Zwecke dieser Bestimmung führten wir zwei Operationen aus, von denen die erste mit der berechneten Menge, die zweite mit überschüssigem $KMnO_4$ gemacht wurde.

Erste Operation.

10 *g* des Oxydes wurden in verdünnter Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 20\,H_2O$) mit der auf 2O berechneten Menge $KMnO_4$ versetzt. Während des Oxydationsvorganges, der nach etwa 12 Stunden beendet war, entwich reichlich CO_2. Die Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt. Neben einem sauren Destillat erhielten wir 4 *g* Oxyd zurück. Der Kolbeninhalt wurde auf etwa entstandene fixe Säuren untersucht, zu diesem Zwecke der ausgeschiedene Braunstein mit schwefliger Säure in Lösung gebracht, die Flüssigkeit eingeengt und mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb gar nichts. Somit war bei der Oxydation keine fixe

[1] Monatshefte, 1896, S. 99.

Digitized by Google

Säure entstanden. Aus dem sauren Destillat bereiteten wir mit $CaCO_3$ das Kalksalz. Die ganze Menge des gebildeten Salzes betrug 0·1576 *g*. Mit Rücksicht auf die geringe Menge beschränkten wir uns auf Calciumbestimmung.

Im Toluolbade getrocknet, gaben 0·1576 *g* Ca-Salz 0·0024 H_2O ab; dies entspricht einem Gehalt von 1·5% H_2O. Nach dem Abglühen des wasserfreien Salzes hinterblieben 0·0316 *g* CaO.

Gefunden: Ca .....14·27%.

Der gefundene Werth stimmt am ehesten für den sich berechnenden Calciumgehalt einer Säure mit sechs Kohlenstoffatomen.

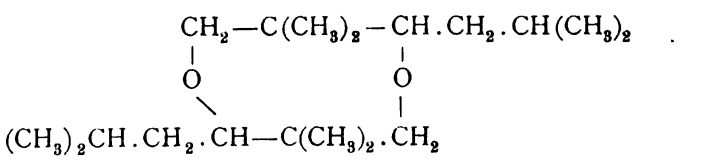
Berechnet für $(C_6H_{11}O_2)_2Ca$ .....Ca = 14·81%.

In der zweiten Operation wurden die in geringer Menge entstandenen flüchtigen Säuren schliesslich in Silbersalze übergeführt, doch konnten aus der Silberbestimmung keine sicheren Schlüsse auf die Natur der entstandenen Säuren gezogen werden. Da die Oxydation nicht zum Ziel führte, können wir uns vorläufig über die Constitution des Oxydes nicht äussern.

Höher siedendes Oxyd.

Sowohl mit concentrirter als auch verdünnter Schwefelsäure gewannen wir das bereits von Fossek beschriebene, bei 274° und Atmosphärendruck siedende Product. Nach Franke, welchem eine theilweise Spaltung seines höheren Productes mittels verdünnter Schwefelsäure ins nieder siedende gelang, erhitzten wir den Körper mit mässig verdünnter Schwefelsäure acht Stunden lang im Kanonenrohre auf 120—140° C. und höher wobei derselbe vollständig verkohlte.

Über seine Constitution können wir uns vorläufig nicht aussprechen. Möglicherweise entsteht er unter Wasseraustritt von 2 Molekülen Glykol in der Weise, wie es die folgende Formel veranschaulicht.



Digitized by Google

Einwirkung von festem Ätzkali und von Potaschelösung auf Isobutyr- und Valeraldehyd.

Es ist bei den Aldehyden eine allgemein beobachtete Eigenschaft, dass sie unter Einwirkung wässeriger Potasche, wässeriger Lauge oder alkoholischen Kalis oder Natron in der Kälte sich condensiren, indem gewöhnlich zwei Moleküle zusammentreten unter Bildung der Aldole. Diese Körper zeigen häufig grosse Begierde, Wasser abzuspalten, und in ungesättigte Aldehyde überzugehen, oder anderseits sich unter Rückbildung der Aldehyde, aus denen sie hervorgingen, zu spalten. Es genügt oft längeres Stehenlassen mit dem Condensationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur, Erhitzen bei gewöhnlichem Druck der Aldole für sich oder mit Natriumacetat und ähnlichen Körpern, auch Destillation unter vermindertem Druck, um, sei es die Wasserspaltung, sei es die Rückbildung der Aldehyde herbeizuführen. Diese Eigenschaft der Aldole wurde neuerdings von Brauchbar[1] und Franke[2] bei der Untersuchung des Isobutyraldols und von Kohn[3] beim Valeraldol beobachtet. Da wir gerade mit der Untersuchung der Condensationsproducte, des Isobutyraldehydes und Valeraldehydes beschäftigt waren, war für uns die Frage nach dem Verhalten dieser Körper zu anderen Condensationsmitteln nicht uninteressant, umsomehr, als hiebei Aldolcondensation eintreten konnte und dieses Aldol im Gegensatze zu den schon bekannten aus zwei verschiedenen Aldehydmolekülen bestehen müsste. Solche »gemischte« Aldole sind unseres Wissens bis jetzt noch nicht hergestellt worden. Im Laufe der Untersuchungen gelang es uns thatsächlich, durch wässerige Potasche oder kaustisches Kali einen dickflüssigen Körper zu bekommen, dem wir in Folge seines Reactionsvermögens und seiner Derivate die Constitution eben eines solchen gemischten Aldols zuschreiben.

Die ersten Versuche machten wir mit wässeriger Potasche, und zwar verwendeten wir eine gesättigte und eine mässig

---

[1] Monatshefte, 17, 643.
[2] Monatshefte, 17, 674.
[3] Monatshefte, 17.

Digitized by Google

concentrirte Lösung. Reine Potasche wurde bei gewöhnlicher Temperatur im Wasser bis zur vollständigen Sättigung eingetragen, die klare dicke Flüssigkeit wurde zum Theile so verwendet, zum Theil mit einem Drittel ihres Volums mit Wasser verdünnt. Durch längeres Schüttteln dieser Lösungen mit dem äquimolekülaren Gemische der beiden Aldehyde und durch mehrtägiges Stehen in einem auf 30° C. temperirten Wasserbade vollzog sich die Reaction, aus der eine dicke Flüssigkeit unter beträchtlicher Volumcontraction resultirte. Es war noch ein schwacher Geruch nach Valeral bemerkbar. Aus der Potasche wurde die Flüssigkeit mit Äther extrahirt, häufig mit Wasser gewaschen und über $CaCl_2$ getrocknet. Nach Abdunsten des Äthers versuchten wir den gebildeten dickflüssigen Körper zu destilliren, um eine Reinigung vorzunehmen. Bei der Destillation im Vacuum,selbst bei 2 *mm* stiessen wir auf Schwierigkeiten. Der Körper zerfiel vollständig und glatt in die beiden Aldehyde. Ähnliche Unbeständigkeit wurde von Brauchbar, Franke und Kohn bei den Destillationsversuchen an den von ihnen dargestellten Aldolen beobachtet. Der Zerfall des Aldols begann bei uns bei 60° und 8 *mm* Vacuum. In Folge dieser Dissociation war der Körper nicht rein zu erhalten, und mussten wir aus diesem Grunde auf seine Analyse verzichten. Wir begnügten uns mit der Untersuchung seiner Derivate und schlossen aus ihnen auf die Constitution dieses Körpers.

Die Condensation mit gesättigter Potasche vollzog sich viel rascher und glatter als mit der verdünnten. Die Ausbeute an Aldol war eine 80%ige, der Rest der Aldehyde blieb unverändert zurück. Der ganze Reactionsverlauf dauerte in dem eben genannten Falle zwei Tage, bei verdünnter Lösung fünf Tage. Viel rascher noch gelangten wir zu dem Aldol, wenn wir kaustisches festes Kali auf die Aldehyde einwirken liessen, wobei die theoretische Ausbeute erhalten wird.

Man schüttelt zu diesem Zwecke die äquimolecularen Mengen der Aldehyde solange mit ganz geringer Menge festen Kalis, bis lebhafte Erwärmung eintritt, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Sobald das Gemisch ins Sieden geräth, muss rasch und ausgiebig gekühlt werden. Wenn die von fortwährender Erwärmung begleitete Reaction zu Ende ist, ist die

Digitized by Google

Flüssigkeit ausserordentlich dick und hat den Geruch nach Aldehyden fast vollkommen verloren. Vorzeitiges Kühlen muss vermieden werden, da solches die Reaction beeinträchtigt und sie erst nach mehrstündigem Schütteln wieder in Gang kommt. Die dicke Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, mit CO_2 neutralisirt, mit Wasser gut gewaschen, das Öl abgetrennt und in ätherischer Lösung mit $CaCl_2$ getrocknet. Da sich auch diesmal bei mehreren Versuchen der Körper nicht destilliren liess, wurde er ohne weitere Reinigung zu vielfachen Versuchen verwendet. Dieses so gewonnene dickflüssige Product ist wasserhell, in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Äther. Selbst in einer Kältemischung erstarrte es nicht. Bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig, lässt es sich unverändert aufbewahren, selbst bei längerem Stehen mit festem Kali. Charakteristisch ist sein Verhalten zu Natriumacetat. Mit einer gesättigten Lösung desselben im Kanonenrohre auf 90° C. durch mehrere Stunden erhitzt, zerfällt er glatt in die beiden Componenten. Nicht ganz klar ist es uns, ob dieser Zerfall im zugeschmolzenen Rohre durch die Temperatur oder durch die Einwirkung des Natriumacetats bedingt ist. Ein analoges Verhalten zeigte übrigens das sonst gegen Temperatur beständige, von uns dargestellte Aldol aus Isobutyr- und Acetaldehyd, worüber wir bald zu berichten hoffen. Es gelang uns nicht, eine Wasserabspaltung innerhalb des Moleküles herbeizuführen und auf diese Weise zu dem betreffenden ungesättigten Aldehyd zu gelangen. Concentrirte, wie auch mässig verdünnte Schwefelsäure verkohlte unter Braunfärbung den Körper vollständig. Die Tendenz zur Abspaltung von Wasser ist bei diesem Körper bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei dem Kohn'schen Valeraldol und den bisher bekannten Aldolen im allgemeinen.

Oximversuch.

15 *g* Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat in weingeistig wässeriger Lösung zusammengebracht. Die Reaction trat bereits theilweise in der Kälte ein, und wurde zur Unterstützung derselben das Gemisch durch eine halbe Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade erhitzt. Sodann trat ein scharfer, den Oximen

Digitized by Google

eigenthümlicher Geruch auf. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert, über $CaCl_2$ getrocknet und hierauf im Vacuum destillirt. Dabei resultirte ein im Siedepunkte dem Isobutyraldoxim und eine dem Valeraldoxim entsprechende Fraction, zuletzt ging unter 20 *mm* Druck bei 150—152° C. ein ausserordentlich dickes, eigenthümlich riechendes Öl über, welches nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Nach der ausgeführten Stickstoffbestimmung stellt es das Oxim des Aldols dar.

0·4284 *g* Substanz gaben 32 cm^3 Stickstoff bei 20° C. und 765 *mm* Druck.

Auf 100 Theile berechnet $p = \frac{v(b-w).0\cdot1256}{760(1+0\cdot00367\,t).0\cdot4284} = 8\cdot6\%$.

Berechnet für $C_9H_{19}NO_2 = 8\cdot1\%$.

Es ist gelungen, noch andere Beweise für die Auffassung des gewonnenen Productes als Aldol zu erbringen. Diese lagen lediglich in der Reduction und Oxydation des Aldols.

Reduction des Aldols.

Als Reductionsmittel gebrauchten wir das seit längerer Zeit von Lieben mit Erfolg angewandte Aluminiumamalgam. Es erwies sich selbes sowohl bei dieser Reduction, als auch bei der später zu veröffentlichenden des von uns dargestellten Aldols aus Isobutyr- und Acetaldehyd, wie auch bei mannigfachen, von anderen Schülern Lieben's angestellten Versuchen als sehr empfehlenswerth in Folge der glatten und verhältnissmässig raschen Einwirkung. Wir arbeiteten sowohl in wässeriger, als auch in wässerig-alkoholischer Lösung, und die Ausbeute an Reductionsproduct (Glykol) war im letzteren Falle grösser, was nur dem Umstande zuzuschreiben ist, dass in Folge Unlöslichkeit des Aldols in Wasser der entwickelte Wasserstoff zur Wirkung nicht gelangte. 20 *g* des Aldols wurden in circa 2 *l* Wasser, ein zweitesmal in 1 *l* halb mit Alkohol versetzten Wassers suspendirt, respective gelöst und dazu auf einmal die dreifache Menge des auf 2 H berechneten Aluminiumamalgams eingetragen. Letzteres wurde bereitet durch Schütteln blanker

Digitized by Google

Aluminiumblechstreifen mit Quecksilber in ziemlich concentrirter Kalilauge und sorgfältigem Auswaschen der amalgamirten Streifen von der anhaftenden Lauge mit Wasser. Gut amalgamirtes Aluminium griff gleich nach dem Eintragen in die Lösung an und entwickelte lebhaft Wasserstoff. Nach beendeter Reaction, welche in diesem Falle nie länger als 48 Stunden dauerte, wurde die Flüssigkeit durch Absaugen an der Pumpe von ausgeschiedener Thonerde getrennt, diese mit warmem Alkohol gewaschen. Das klare Filtrat wurde im Vacuum concentrirt. Bei dieser Operation muss hohe Temperatur vermieden werden, da sonst sowohl das bei der Reduction unangegriffene Aldol, als auch das gebildete Reductionsproduct bei Temperaturen über 50° C. in nicht unerheblichen Mengen mit den Wasserdämpfen fortgerissen wird. Es ist nicht uninteressant, dass das sonst bei diesen Temperaturen unbeständige Aldol diesmal unverändert überging. Nachdem das Wasser vollständig abdestillirt war, hinterblieb im Kolben eine dicke, wasserhelle, geruchlose Flüssigkeit, aus welcher nach mehrtägigem Stehen sich feine Krystallnadeln ausschieden, die nach ihren Eigenschaften mit dem von uns dargestellten Glykol identificirt wurden. Der Rest, der dickflüssig zurückblieb und nicht auskrystallisirte, erwies sich als unverändertes Aldol. Durch dieses Ergebniss gewannen wir eine neue Stütze für die Richtigkeit unserer Annahme, dass das Condensationsproduct wirklich das Isobutyr-Isovaleraldol sei, was wir noch durch die Oxydation erhärteten.

Oxydation des Aldols.

Dieselbe wurde ausgeführt mit der auf 1 O berechneten Menge $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung. In Folge der Unlöslichkeit des Aldols im Wasser verlief die Reaction sehr träge. Die entfärbte Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen abdestillirt. Aus dem Destillate konnte durch wiederholtes Fractioniren eine kleine Menge eines Öles ausgeschieden werden, welches sich als ein Gemisch von Isobutyr-Isovaleraldehyd[1] und dem von uns durch Oxydation des Glykols und

[1] Ähnliches beobachtete Brauchbar bei der Oxydation des Aldols aus Isobutyraldehyd. Monatshefte, 17, 644.

Digitized by Google

der Oxysäure gewonnenen Ketons erwies. Dem Rückstande konnte nach Entfernung des Braunsteins mit Äther eine fixe Säure entzogen werden, in welcher wir die von uns bereits früher gewonnene Oxysäure erkannten.

Nach diesen Resultaten ist der Verlauf der Reaction bei Einwirkung von Pottasche oder festem Kali auf die Aldehyde folgender:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!\!C(H)+COH-CH_2-CH\!<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} | \\ COH \end{matrix}$$

$$(CH_3)_2-C-CH.OH-CH_2-CH(CH_3)_2$$

$$|$$

$$COH.$$

Die Reduction und Oxydation des Aldols verlaufen im Sinne der Gleichungen:

$$(CH_3)_2-C-CH.OH-CH_2-CH.(CH_3)_2+H_2 =$$

$$|$$

$$CH:O$$

$$(CH_3)_2-C-CH.OH.CH_2-CH(CH_3)_2$$

$$|$$

$$CH_2.OH$$

und

$$(CH_3)_2-C-CH.OH-CH_2-CH(CH_3)_2+O =$$

$$|$$

$$CH:O$$

$$(CH_3)_2-C-CH.OH-CH_2-CH(CH_3)_2$$

$$|$$

$$C:O-OH.$$

An dieser Stelle erfüllen wir mit grosser Freude die angenehme Pflicht, unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Professor Dr. Adolf Lieben, für vielfache Anregung und lebhaftes Interesse, welches er unserer Arbeit entgegenbrachte, unseren tiefgefühlten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

VIII. SITZUNG VOM 10. MÄRZ 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. b., Heft VIII bis X (October bis December 1897).

Der prov. Secretär theilt ein vom Commando S. M. Schiff »Pola« eingelaufenes Telegramm ddo. Suez, 5. März, mit, wonach sich an Bord Alles wohl befindet und gleichzeitig die Mission hiemit beendet ist.

Der prov. Secretär legt folgende eingelangte Abhandlungen vor:

1. »Die Tangentenprobleme der Kreis-Epicycloide mit Doppelpunkt«, von Prof. Wilhelm Binder in Wiener-Neustadt.
2. »Über den inneren Zusammenhang einiger Bahnelemente der acht grossen Planeten«, von Franz Trenkner, k. k. Steuer-Oberinspector in Wien.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. A. Lieben überreicht eine im II. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit von Moriz Lilienfeld und Siegfried Tauss, betitelt: »Über das Aldol und Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd«.

Digitized by Google

Über das Aldol und Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd

von

Moriz Lilienfeld und **Siegfried Tauss.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

In den Monatsheften, Bd. 11, S. 389 findet sich eine kurze Mittheilung von Fossek und Swoboda über ein als Methylisopropyläthylenglykol bezeichnetes Product, das durch Condensation von Isobutyr- mit Acetaldehyd erhalten wurde. Man durfte voraussehen, dass dieser Körper bei genauerer Untersuchung sich als ein primär-secundäres β-Glykol erweisen würde, und es ist uns in der That gelungen, dafür Beweise zu erbringen.

Die Darstellung des Glykols bot uns Schwierigkeiten. Mit einem $13^1/_2$procentigen alkoholischen Kali erhielten wir das Glykol nur in sehr geringer Menge, neben anderen hochsiedenden, theils öligen, theils harzigen Condensationsproducten.

Dass in diesem Falle die Condensation nicht so glatt vor sich ging wie bei dem Isovaler- und Isobutyraldehyd, lässt sich vielleicht darauf zurückführen, dass der Acetaldehyd vom Kali verharzt wird, ehe noch die Condensation zwischen den beiden Aldehyden eintritt. Wir suchten durch Änderung der Concentrationsverhältnisse des alkoholischen Kalis die Intensität seiner Wirkung abzuschwächen, bekamen aber nie befriedigende Ausbeuten. Wir condensirten mit einer $13^1/_2$-, 10-, 7- und 5procentigen Lösung sowohl in der Kälte, als bei gewöhnlicher Temperatur, wir liessen sowohl das Gemisch der Aldehyde zum Kali, als auch dieses zu den Aldehyden zufliessen. Die

Digitized by Google

Reactionsproducte wurden mit verdünnter H_2SO_4 neutralisirt, der überschüssige Alkohol am Wasserbade abdestillirt und nach dem Versetzen des Rückstandes mit Wasser das ausgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben der Destillation im Vacuum unterworfen. Bei 21 *mm* Druck und 118° C. ging eine geringe Menge einer dicken Flüssigkeit über, welche sich als das gesuchte Glykol erwies, aber selbst in Kältemischung nicht zum Erstarren gebracht werden konnte.

Fossek berichtet, dass das von ihm auf gleiche Weise gewonnene Glykol bei einer dem Nullpunkte nahen Temperatur zu einem compacten weissen Krystallkuchen erstarrte. Schmelzpunktsbestimmung hat er nicht ausgeführt. Es befremdet uns nicht wenig, dass dieses von uns auch auf anderen Wegen (s. u.) dargestellte Glykol nie erstarrte, wiewohl es in allen übrigen Eigenschaften genau mit dem von Fossek angegebenen übereinstimmt. Die Ausbeute an Glykol bei diesem Verfahren variirte zwischen 2—10%. Der Rückstand, ein hoch siedendes Öl, zum Theil auch harzartiger Körper, wurde nicht näher untersucht. Bei der Destillation, selbst im guten Vacuum, zersetzt es sich. Da durch diese Methode nicht genügend Ausgangsmaterial für weitere Untersuchung von uns beschafft werden konnte, schlugen wir den Weg über das Aldol der beiden Aldehyde ein, welches reducirt uns das Glykol thatsächlich in guter Ausbeute lieferte.

Das Aldol.

In der vorhergehenden Mittheilung berichteten wir bereits, dass wässerige Pottasche und festes Kali auf das äquimoleculare Gemisch der zwei Aldehyde Isobutyr- und Isovaleraldehyd derart einwirkte, dass Aldolcondensation sich ergab. Wir zeigten, dass Aluminiumamalgam dieses Aldol zu dem entsprechenden Glykol reducirte. Dies war der nächstliegende Weg, zu dem Glykol aus Isobutyr- und Acetaldehyd zu gelangen. Als Condensationsmittel wurde verwendet kaustisches Kali und wässerige Pottasche verschiedener Concentration. Für unsere Zwecke nicht besonders günstig verlief die Einwirkung festen Kalis. Beim Eintragen desselben in das Gemisch geriethen die

Digitized by Google

Aldehyde in lebhaftes Sieden. Bei ausgiebiger Kühlung selbst war der Reactionsverlauf nicht zu mässigen. Hiebei verharzte der Acetaldehyd fast vollständig und dürfte aus dem Isobutyraldehyd das zugehörige Aldol[1] entstanden sein. Das Reactionsproduct liess sich im luftverdünnten Raume nicht destilliren und zersetzte sich vollständig. Sehr glatt dagegen ging die Condensation bei Anwendung wässeriger Pottasche vor sich. Am zweckmässigsten erwies sich eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung. Das äquimoleculare Gemisch der Aldehyde wurde mit der Lösung so lange geschüttelt, bis Erwärmung eintrat. Kühlen war nicht nothwendig. Nach beendigter Reaction verlor die Flüssigkeit den Geruch nach Aldehyden fast vollständig und wurde ausserordentlich dick. Das dicke Öl wurde mit Äther ausgezogen, über Chlorcalcium getrocknet und nach Abdunsten des Äthers im Vacuum destillirt. Bei 22 *mm* Druck zwischen 88—90° C. ging constant ein farbloses dickes Product über, welches analysirt wurde.

Analyse:

0·3013 *g* Substanz gaben 0·6808 *g* CO_2 und 0·2807 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_6H_{12}O_2$	Gefunden
C	62·07	61·59
H	10·34	10·32

Nach dem Analysenresultate ist ersichtlich, dass das gewonnene Product das Aldol aus Isobutyr- und Acetaldehyd darstellt; doch haben wir noch andere Beweise dafür erbracht. Der neue Körper besitzt angenehmen, an Acetaldehyd erinnernden Geruch, bitteren Geschmack, ist in Wasser schwer löslich, leicht in Alkohol und Äther und konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Bei langem Stehen an der Luft bleibt er unverändert und nimmt sehr dicke Consistenz an, welche das Herausbringen aus Gefässen erschwert. Er entsteht in quantitativer Ausbeute, lässt sich aber ohne erhebliche Verluste, selbst

[1] Brauchbar, Monatshefte, XVII, 630; Franke, Monatshefte, XVII, 674.

Digitized by Google

im Vacuum, nicht destilliren. Bei unseren oft wiederholten Destillationsversuchen hatten wir 40% ige Verluste. Aus diesem Grunde verwendeten wir für alle weiteren Versuche direct das Rohproduct. Soll das Product destillirt werden, muss man viel Sorgfalt darauf verwenden, durch wiederholtes Waschen mit Wasser das Aldol von anhaftender Pottasche zu befreien. Der Versuch, das Aldol bei gewöhnlichem Druck zu destilliren, schlug fehl. Es zersetzte sich hiebei, und traten als Zersetzungsproducte Isobutyraldehyd und Crotonaldehyd auf. Nicht uninteressant ist auch das Verhalten des Aldols zu Natriumacetat in höherer Temperatur. Mit einer gesättigten Lösung von essigsaurem Natron wurde das Aldol im Einschmelzrohr einige Stunden lang auf 80—90° C. erhitzt. Es resultirte bei der Destillation des Gemisches mit Wasserdampf ein scharf riechendes, in Wasser schwer lösliches Öl, welches sich als das Gemisch von Isobutyr- und Crotonaldehyd erwies. Diese Reaction ist leicht erklärlich, wenn man sie sich in zwei Phasen vor sich gehend denkt. Zunächst wird in der ersten Phase das Aldol in Isobutyr- und Acetaldehyd gespalten und der letztere durch Natriumacetat unter Wasserabspaltung zu Crotonaldehyd condensirt.

I. $(CH_3)_2 . \underset{\underset{COH}{|}}{C} . CH . OH . CH_3 = (CH_3)_2 . CH . COH + \underset{\underset{COH}{|}}{CH_3}$

II. $2CH_3 . COH — H_2O = CH_3 . CH : CH . COH.$

Bei der Einwirkung von essigsaurem Natron auf das Aldol von Isobutyr- und Isovaleraldehyd beobachteten wir ähnliche Spaltung. Mit concentrirter H_2SO_4 in der Kälte verkohlte das Aldol unter Auftreten eines brenzlichen stechenden Geruches.

Oximirung.

Das Aldol wurde mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Soda in weingeistigwässeriger Lösung vereinigt. Bereits in der Kälte trat Reaction ein, zur Unterstützung derselben wurde im Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt. Der Alkohol wurde abdestillirt, das Product ausgeäthert und hierauf im Vacuum der Destillation unterworfen. Bei 19 *mm* Druck ging

Digitized by Google

das Oxim zwischen 137 und 139° als farbloses, äusserst zähflüssiges, eigenartig riechendes Öl über. Die Elementaranalyse wurde mit vorgelegter, sorgfältig reducirter Kupferspirale ausgeführt.

Analyse:

I. 0·3458 *g* Substanz gaben 0·7015 *g* CO_2 und 0·3315 *g* H_2O.
II. Nach Dumas'scher Methode gaben 0·4086 *g* 40·5 cm^3 Stickstoff bei 19° C. und 760 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{13}NO_2$
	I.	II.	
C	55·63	—	54·96
H	10·58	—	9·92
N	—	11·25	10·68

Die zu hoch gefundenen Werthe sind darauf zurückzuführen, dass bei der Darstellung des Oxims aus dem Aldol durch theilweise Zersetzung des letzteren das Oxim des Isobutyraldehydes entstand und trotz Versuchen, es zu entfernen, hartnäckig dem zähflüssigen Producte anhaften blieb.

Dieses Oxim des Aldols wurde durch achtstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid im Einschmelzrohr auf 130 bis 140° C. in das entsprechende Monoacetylderivat des Nitrils überführt, eine farblose, bei 105° C. unter circa 16 *mm* Druck destillirende, schwach nach Blausäure riechende Flüssigkeit.

Verseifung des Nitrils.

Im Silberkolben wurde das acetylirte Nitril, welches wir uns in grösserer Menge beschafften (es entsteht in geringer Ausbeute nach obigem Verfahren), mit concentrirtem wässerigen Kali zwei Tage lang am Rückflusskühler erhitzt. Nach dieser Zeit war keine Ammoniakentwicklung mehr wahrnehmbar. Nach beendeter Reaction wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, zum Trocknen eingedampft, mit absolutem Alkohol ausgezogen. War die erwartete Oxysäure entstanden, so dürfte ihr Kalisalz in Alkohol in Lösung gegangen sein und es hinterblieb auch thatsächlich nach dem Verdunsten des Alkohols

Digitized by Google

eine weisse krystallinische Masse, aus der mit Schwefelsäure die vermuthliche Oxysäure freigemacht wurde. Es wurde nun mit Wasserdämpfen destillirt, um die flüchtigen Säuren, wie Essigsäure, entstanden bei der Abspaltung der Acetylgruppe, zu entfernen. Nachdem das Destillat keine saure Reaction mehr zeigte, wurde dem Rückstande mit Äther die fixe Säure entzogen. Sie stellt nach dem Abdunsten des Äthers ein dickes, schwach gelb gefärbtes Öl von stark saurer Reaction dar. Behufs Analyse wurde ein Theil derselben im Vacuum über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, ein anderer Theil mit $BaCO_3$ ins Baryumsalz überführt.

I. 0·18 *g* (Substanz) der im Vacuum getrockneten Säure gaben 0·1478 *g* H_2O und 0·3745 *g* CO_2

II. 0·2568 *g* der getrockneten Säure gaben 0·2097 *g* H_2O und 0·5324 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
	I.	II.	
C	56·66	56·54	54·54
H	9·11	9·08	9·09

Wie aus den Analysenresultaten ersichtlich, sind die für C gefundenen Werthe um 2% zu hoch. Bei der sorgfältigsten Durchführung gelang es uns nicht, bessere Analysenresultate zu erlangen, auch nicht, als wir die auf anderem Weg gewonnene Säure, wie wir unten berichten werden, der Analyse unterwarfen.

Es erscheint uns am wahrscheinlichsten, dass die Ursache des zu hoch gefundenen Kohlenstoffgehaltes in einer theilweisen Anhydrisirung (Lactidbildung) liegt, die die Oxysäure, ähnlich der Milchsäure, erleiden könnte. Ein esterartiges Anhydrid $C_{12}H_{22}O_5$ würde 58·53% C und 8·95% H enthalten. Die Bildung einer ungesättigten Säure, woran man auch denken könnte, scheint nicht erfolgt zu sein; wenigstens konnten wir eine Bromaddition nicht beobachten.

Wenn unsere Auffassung richtig ist, so war zu erwarten dass die mit obiger Oxysäure bereiteten Salze bei der Analyse stimmende Resultate geben werden, obgleich die Analyse der

Digitized by Google

freien Säure nicht gestimmt hat. In der That fanden wir für das Baryumsalz:

0·1193 *g* des im Toluolbade scharf getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0708 *g* $BaSO_4$, 0·0416 *g* Ba.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $(C_6H_{11}O_3)_2Ba$
34·87	34·83

Die Oxysäure, die hier durch Verseifung des aus dem Oxym stammenden Nitryls erhalten wurde, lässt sich auch durch Oxydation des Aldols oder Glykols gewinnen, immer aber in sehr geringer Ausbeute. Sie ist in Wasser schwer löslich und mit Wasserdämpfen in nicht unerheblicher Menge flüchtig. Alle Versuche, sie zum Krystallisiren zu bringen, misslangen.

Den Beweis, dass das durch Potaschelösung entstandene Product thatsächlich ein Aldol ist, erbrachten wir auch noch durch eine Oxydation und Reduction.

Oxydation des Aldols.

20 *g* des Aldols wurden in 1 *l* Wasser suspendirt und mit einer concentrirten Lösung von auf ein Sauerstoff berechnetem $KMnO_4$ auf einmal versetzt. Sobald Entfärbung eintrat, was nach ungefähr zwei Tagen der Fall war, wurde die Flüssigkeit sammt dem Braunstein der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit den ersten Antheilen ging ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Öl über, welches später untersucht wurde. Das Destillat reagirte schwach sauer, und wurden die flüchtigen Säuren, da ihre Trennung von der mitgehenden Oxysäure Schwierigkeiten bot, nicht näher untersucht. Der Destillationsrückstand wurde vom Braunstein abfiltrirt, am Wasserbade eingeengt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine geringe Menge eines gelblich gefärbten Productes, das stark sauer reagirte. Selbes wurde im Vacuum über Schwefelsäure und Kali bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und analysirt.

Digitized by Google

0·3363 *g* Substanz gaben 0·2613 *g* H_2O und 0·6982 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C	56·61	54·54
H	8·63	9·09

Auch diesmal ist der gefundene Werth für C um 2% zu hoch. Vergleicht man die Analysenergebnisse der auf zwei verschiedenen Wegen gewonnenen Oxysäure:

	Durch Verseifung des Nitrils:		Durch Oxydation des Aldols:
	I.	II.	III.
C	56·66%	56·54%	56·61%
H	9·11	9·08	8·63,

so ist ersichtlich, dass selbe untereinander stimmen, was im Verein mit der stimmenden Analyse des Baryumsalzes die Annahme berechtigt, dass diese Oxysäure theilweise ins Lactid verändert wird. Im Übrigen erwies sich das Product ganz identisch mit dem aus dem Nitril erhaltenen. Es war nun noch das bei Oxydation gebildete flüchtige Öl zu untersuchen. Nachdem es von der wässerigen Schichte getrennt und über $CaCl_2$ getrocknet war, wurde es wiederholt destillirt, wobei die Hauptmenge von 94—96° überging.

Analyse:

0·239 *g* Substanz gaben 0·2465 *g* H_2O und 0·6091 *g* CO_2.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{10}O$
C	69·87	69·76
H	11·42	11·62

Sowohl die Analyse, als auch der Siedepunkt erwiesen, dass der untersuchte Körper das Isopropylmethylketon sei. Es gab mit Sulfitlauge die charakteristische krystallinische Verbindung. Die Entstehung des Ketons ist denkbar durch die weitere Oxydation der Oxysäure unter intermediärer Bildung einer β-Ketonsäure, welche, als solche unbeständig, sofort

Digitized by Google

Kohlensäure abspaltet, um in dieses Keton überzugehen. Aus den bei der Oxydation erhaltenen Producten ist auf die Constitution der Oxysäure und des Aldols ein sicherer Schluss zu ziehen, und darf man annehmen, dass alle vorerwähnten Reactionen hauptsächlich in folgender Weise vor sich gingen:

$$(CH_3)_2.CH + OHC.CH_3 = (CH_3)_2-\underset{\underset{COH}{|}}{C}.CH.OH.CH_3$$

$$(CH_3)_2-\underset{\underset{COH}{|}}{C}-CH.OH.CH_3 + O = (CH_3)_2-\underset{\underset{COOH.}{|}}{C}-CH.OH-CH_3$$

Die Oxysäure gibt bei der Oxydation:

$$(CH_3)_2-\underset{\underset{(\overline{COO})H,}{|}}{C}-CO-CH_3$$

welche CO_2 abspaltet und das Keton $(CH_3)_2-CH-CO-CH_3$ liefert.

Eine weitere Stütze für die angegebene Auffassung der Constitution bot die von uns ausgeführte Reduction des Aldols. War das Aldol ein β-Oxyaldehyd, dann musste aus demselben durch Reduction ein β-Glykol entstehen, und da selbes bei der Glykolcondensation mit Kalilauge gebildet wird, erscheint hiedurch die Fossek'sche Formel des Glykols nicht zulässig, und bestätigt sich auch in diesem Falle die Annahme von Lieben, dass durch Condensation der Aldehyde mit alkoholischem Kali β-primär-secundäre Glykole entstehen.

Reduction des Aldols.

Wir verwendeten zur Reduction das von uns bereits einmal gebrauchte Aluminiumamalgam. Es ist zweckmässig, einen grossen Überschuss von Wasser für die Lösung des Aldols anzuwenden, da hiedurch die Ausbeute an Glykol wesentlich gesteigert wird. Bei den vielfachen ausgeführten Versuchen erhielten wir eine sechzigprocentige Ausbeute an Glykol, und ist die Reduction des Aldols der beste Weg zur Gewinnung grösserer Mengen des Glykols. Die Reduction, welche mit der dreifachen Menge des auf 2H berechneten Aluminiumamalgams

Digitized by Google

ausgeführt wird, verläuft rasch. Nach beendigter Reduction wird durch Filtration an der Luftpumpe die Flüssigkeit von der ausgeschiedenen Thonerde getrennt und das klare Filtrat im luftverdünnten Raume bei möglichst tiefer Temperatur aus dem Wasserbade destillirt.

Ist die Temperatur zu hoch, so gehen mit den Wasserdämpfen nicht unerhebliche Mengen des Glykols über. Es wird so lange destillirt, bis die Flüssigkeit im Kolben dicke Consistenz angenommen hat. Hierauf erhitzt man im Vacuum längere Zeit auf 100° C., um die letzten Spuren des Wassers, sowie das unveränderte Aldol, zu entfernen. Bei nachheriger Destillation geht bei 21 *mm* Druck und 118° C. ein farbloses, ausserordentlich dickes Öl über, welches selbst bei tiefen Temperaturen, entgegen Fossek's Angaben, nicht zum Krystallisiren gebracht wurde. Bei Atmosphärendruck destillirt der Körper constant bei 208° (nicht corr.). Der Analyse unterworfen, ergab er folgendes Resultat:

0·2896 *g* Substanz gaben 0·3063 *g* H_2O und 0·6443 *g* CO_2.

Auf 100 Theile:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
C	60·67	61·00
H	11·75	11·86

Der Körper erwies sich identisch mit dem durch Condensation der Aldehyde mit alkoholischem Kali erhaltenen und stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein dickes, wasserhelles, fast geruchloses Öl von brennendem Geschmacke dar. Dass der Körper wirklich das Glykol darstellt, bestätigte die Oxydation, bei welcher die bereits erwähnte Oxysäure und der Isopropylmethylketon entstand. Seine Entstehung bei der Condensation kann durch folgende Formeln nach Lieben's Auffassung veranschaulicht werden:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2-CH-COH \\ (CH_3)_2-CH-COH\end{matrix} + COH.CH_3 + KOH =$$

$$(CH_3)_2-CH.COOK + (CH_3)_2 = \begin{matrix}C-CH.OH.CH \\ | \\ CH_2(OH)_2,\end{matrix}$$

Digitized by Google

und ist die Fossek'sche Formel, der das Glykol als Methyl-isopropyläthylenglykol gemäss der Formel

$$(CH_3)_2—CH—\underset{|}{CH}—\underset{|}{CH}—CH_3$$
$$OH \quad OH$$

auffasst, als unrichtig erwiesen. Als möglich könnte vielleicht auch die Formel $(CH_3)_2CH.CH.OH—CH_2.CH_2OH$ gelten, doch erscheint uns die erstere Formel viel wahrscheinlicher.

Einwirkung von Schwefelsäure auf das Glykol.

Fossek berichtet bereits, dass er durch Einwirkung einer verdünnten Schwefelsäure ($1\,H_2SO_4 : 2\,H_2O$) ein dickes, bei 210° destillirendes Öl gewonnen hat, welches er analog den aus anderen Glykolen durch H_2SO_4 gewonnenen Producten β-Pinakolin nannte.

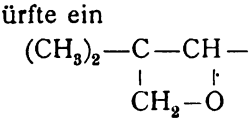
Durch Anwendung von concentrirter H_2SO_4 gewann er wenige Tropfen eines leicht flüchtigen, intensiv nach Kampfer riechenden Öles, welches er als α-Pinakolin betrachtete, aber wegen der sehr geringen Ausbeute nicht näher untersuchte. Bei den von uns ausgeführten Untersuchungen über das Verhalten des Glykols zur Schwefelsäure fanden wir die Angaben Fossek's nicht ganz bestätigt. Sowohl bei der Einwirkung concentrirter, als auch verdünnter Schwefelsäure entstehen beide Producte in variirender Menge, im ersten Falle vorwiegend das höher siedende, im letzten das nieder siedende. Man bedient sich zweckmässig der verdünnten Schwefelsäure, da die concentrirte selbst bei ausgiebiger Kühlung einen grossen Theil des Glykols verkohlt. Lässt man concentrirte H_2SO_4 bei Zimmertemperatur einwirken, dann verkohlt das Glykol vollständig. Beim Verfahren mit der concentrirten Säure lässt man selbe langsam zu dem in einer Kältemischung gehaltenen Glykol bis zur vollständigen Lösung desselben zutropfen. Die tiefbraun gefärbte Flüssigkeit wird in dünnem Strahl unter fortwährendem Umrühren in die zwanzigfache Menge eiskalten Wassers eingetragen.

Hiebei scheidet sich ein kampferartig riechendes Öl aus, welches am besten durch Destillation mit Wasserdämpfen abgetrieben wird. Das Ausziehen mit Äther erwies sich ungünstig,

Digitized by Google

da die ätherische Lösung beim Waschen mit Wasser (um die anhaftende Schwefelsäure zu entfernen) mit diesem starke, selbst nach mehrtägigem Stehen nicht verschwindende Emulsion gibt. Das mit Wasserdämpfen abgetriebene, über $CaCl_2$ getrocknete Öl wurde durch wiederholtes Destilliren in zwei Fractionen zerlegt. Die Hauptmenge ging entsprechend den Angaben Fossek's bei 210° constant über. Das nieder siedende Product, welches bei diesem Verfahren nur in geringer Menge entstand, ging zwischen 103—105° C. über. In viel besserer Ausbeute gewannen wir es durch Anwendung verdünnter H_2SO_4. Zu diesem Zwecke wurde das Glykol mit der zwanzigfachen Menge verdünnter Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflusskühler erhitzt. Die Concentration der Schwefelsäure war in jedem Versuche eine andere. Wir arbeiteten mit den Verhältnissen 1:4 bis 1:5 und 1:10 und beobachteten, dass, je verdünnter die Schwefelsäure, desto grösser die Ausbeute an niedersiedendem Producte. Die Flüssigkeit wurde mit Wasserdämpfen destillirt, das übergegangene, mit $CaCl_2$ getrocknete Öl ging hauptsächlich zwischen 103—105° C. über. Die Ausbeute an nieder-siedendem Producte überstieg nie 10%. Das Verhältniss des nieder siedenden zum höher siedenden dürfte das nämliche sein, wie das der beiden Oxyde aus anderen untersuchten Glykolen. Die Dampfdichtebestimmung des höher siedenden Productes, ausgeführt von Fossek, ergab für die Moleculargrösse den doppelten Werth, als sich für den Körper $C_6H_{12}O$ (nieder siedendes Oxyd) berechnet. Betrachtet man die Formel des Glykols, so ist der Gedanke am naheliegendsten, dass das nieder siedende Product durch H_2O-Austritt entstanden sei.

Der Körper dürfte ein



Trimethyltrimethylenoxyd sein.

Aufschluss über die Constitution dieses Körpers konnte uns die Oxydation verschaffen.

Oxydation des nieder siedenden Oxydes.

Beim Ausführen derselben stiessen wir auf ähnliche Schwierigkeiten, wie sie uns bei der Oxydation des nieder

Digitized by Google

siedenden Oxydes aus dem Glykol des Isobutyr- und Isovaleraldehydes begegneten. Es konnte trotz günstigster Versuchsbedingungen und sorgfältigster Ausführung kein einheitliches Product gewonnen werden, welches einiges Licht auf die Constitution dieses Körpers werfen würde.

Wir oxydirten mit der auf 20 berechneten Menge $KMnO_4$ in schwefelsaurer Lösung. Reichliche CO_2-Entwicklung wurde beobachtet. Nach Entfärbung, die nach einigen Stunden eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Wasserdämpfen solange destillirt, als das Destillat noch saure Reaction zeigte. Im Destillate wurde durch die Jodoformreaction Aceton scheinbar in nicht unerheblicher Menge nachgewiesen. Nebenbei gewannen wir fast die Hälfte des unveränderten Oxydes zurück.

Im Destillationsrückstande wurde nach Eindampfen keine fixe Säure aufgefunden.

Die Oxydation hat uns demnach zu dem erhofften Ziele, die Constitution des Oxydes mit Sicherheit festzustellen, nicht geführt und können wir einstweilen nur vermuthungsweise aussprechen, dass es Trimethyltrimethylenoxyd sei.

Für die stete Förderung unserer Arbeit mit Rath und That sagen wir zum Schlusse unserer Mittheilung unserem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Prof. Dr. Adolf Lieben unseren innigsten Dank.

Digitized by Google

IX. SITZUNG VOM 17. MÄRZ 1898.

Se. Excellenz Arthur Graf Bylandt-Rheydt macht mit Note vom 8. März 1898 Mittheilung, dass Seine k. u. k. Apostolische Majestät mit Allerhöchstem Handschreiben vom 7. März l. J. ihn zum Minister für Cultus und Unterricht allergnädigst zu ernennen geruht haben und er mit dem heutigen Tage die Geschäftsleitung übernommen hat.

Der prov. Secretär theilt den Inhalt einer Note der Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums, ddo. 11. März l. J. mit, worin dieselbe die kaiserl. Akademie der Wissenschaften aus Anlass des Abschlusses der oceanographischen Forschungsreisen für die vielfachen und werthvollen Forschungsergebnisse beglückwünscht.

Ferner bringt derselbe eine Zuschrift der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Krakau zur Kenntniss, worin diese der Wiener Akademie für deren Beschluss, ihre Anzeiger den Mitgliedern der Krakauer Akademie zuzusenden, den Dank ausspricht.

Das c. M. Herr Prof. V. Uhlig in Prag dankt für die ihm bewilligte Subvention von 500 fl. zur Fortsetzung seiner geologischen Arbeiten in den Ostkarpathen.

Ferner übersendet Herr Prof. V. Uhlig eine Abhandlung, betitelt: »Die Geologie des Tatragebirges. II. Tektonik und geologische Geschichte des Tatragebirges nebst Beiträgen zur Oberflächengeologie.«

Das w. M. Herr Ober-Bergrath Dr. Edm. v. Mojsisovics legt namens der Erdbeben-Commission der kaiserl. Akademie der Wissenschaften den V. Theil der Mittheilungen derselben

Digitized by Google

vor, welche den Titel führen: »Allgemeiner Bericht und Chronik der im Jahre 1897 innerhalb des Beobachtungsgebietes erfolgten Erdbeben«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. H. Weidel überreicht zwei im I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien ausgeführte Arbeiten:

I. »Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes« (II. Abhandlung), von J. Herzig und F. Schiff.

II. »Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate«, von J. Herzig.

Die Mitglieder der vorjährigen ärztlichen Mission nach Bombay zum Studium der Beulenpest, Herren Dr. Heinrich Albrecht und Dr. Anton Ghon überreichen die Fortsetzung des wissenschaftlichen Theiles des Berichtes über die Ergebnisse der Mission: »*B.* Pathologisch-anatomische Untersuchungen über die Beulenpest in Bombay im Jahre 1897, mit Einschluss der pathologischen Histologie und Bakteriologie«. (Unter Mitwirkung des Hilfsarztes Dr. Rudolf Pöch.)

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf aromatische Bromderivate

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt,[1] dass das Tetrabrommorin, mit Jodwasserstoff vom Siedepunkte 127° am Rückflusskühler gekocht, innerhalb drei Stunden das ganze Brom verliert und Morin liefert.

Ebenso liess sich das Brom im Dibromäthylquercetin durch Wasserstoff rücksubstituiren.

Ich konnte nun aber darauf hinweisen, dass eine ähnliche Beobachtung bezüglich des Tribromphloroglucins bereits von Benedikt[2] vorliegt, und habe meinerseits das Studium der Rücksubstitution des Broms bei aromatischen Verbindungen mittelst Jodwasserstoff vom specifischen Gewicht 1·7 in Aussicht gestellt.

Vom Phloroglucin ausgehend habe ich mir die Frage gestellt, ob es für den Verlauf dieser Reaction gleichgiltig ist, wenn an Stelle der Hydroxylgruppe ein anderes Radical tritt. Zu diesem Behufe habe ich die Derivate des Metaorcins und der symmetrischen Dioxybenzoësäure studirt.

Beim Metaorcin stand mir das von Herzig und Zeisel[3] dargestellte Dibromdiäthylorcin vom Schmelzpunkt 142—144° zur Verfügung. Dasselbe wurde mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure (1·70) zwei Stunden am Rückflusskühler

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 708.

[2] Benedikt und Schmidt, Monatshefte für Chemie, IV, 604.

[3] Monatshefte für Chemie, XI, 316.

Digitized by Google

gekocht. Nach dem Erkalten und Verdünnen war Alles in Wasser löslich, und aus dieser Lösung liess sich ein Körper mit Äther extrahiren, der, aus Wasser umkrystallisirt und gereinigt, den constanten Schmelzpunkt 54—57° besass. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen *m*-Orcins liegt bei 58°.

Die Tribromdioxybenzoësäure habe ich selbst aus der symmetrischen Dioxybenzoesäure dargestellt. Entgegen den früheren Angaben von Barth[1] habe ich die Bromirung in Eisessig vorgenommen. Beim Zutröpfeln von Brom kommt bei der Menge, welche drei Molekülen entsprechen würde, ein deutlicher Überschuss zum Vorschein. Der Schmelzpunkt der aus Wasser umkrystallisirten Substanz lag bei 187—189° (Barth und Senhofer 183°).

Auch hier erhielt ich nach dreistündigem Kochen mit Jodwasserstoff eine vollkommene Rücksubstitution, indem die Substanz vollkommen bromfrei war und den Schmelzpunkt 233—234° der symmetrischen Dioxybenzoësäure besass.

Die Ausbeute war in beiden Fällen nahezu quantitativ, so dass die Rücksubstitution wohl als die einzige vor sich gehende Reaction betrachtet werden kann.

Durch diese beiden Versuche ist erwiesen, dass bei Anwesenheit zweier Hydroxylgruppen in der Metastellung die dritte Gruppe Methyl oder Carboxyl sein kann, ohne dass die Reaction eine Änderung erleidet. Ob diese beiden Hydroxylgruppen für diesen Vorgang nöthig sind oder nicht, müssen weitere Versuche zeigen. In dieser Beziehung wäre der Ersatz durch Methyl insofern interessant, als sich damit der ganze Charakter der Substanz ändern würde. Es ist nicht unmöglich, dass zum Eintritt der Rücksubstitution die saure Natur des Bromderivates unerlässlich ist.

Die bisher untersuchten Stoffe hatten zwei Metastellungen, so dass immer die Configuration CX—CBr—CY möglich war. Es war daher von Interesse, zu beobachten, wie sich die Tribrommetaoxybenzoësäure gegen Jodwasserstoffsäure verhalten würde.

---

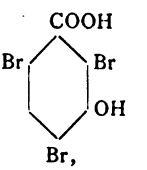
[1] Barth und Senhofer, Ann. Ch. Pharm., CLIX, 225.

Digitized by Google

Die Tribrommetaoxybenzoësäure ist schon bekannt und wurde von Werner[1] beschrieben. Ich habe dieselbe wieder durch Bromiren in Eisessig erhalten, und zwar in sehr guter quantitativer Ausbeute. Die Säure zeigte nach dem Umkrystallisiren den constanten Schmelzpunkt 145—147° (Werner 146 bis 147°).

Die Reaction mit Jodwasserstoffsäure gestaltet sich in dem Falle viel träger und langsamer. Nach dreistündigem Kochen wurde unterbrochen und das Product untersucht. Dasselbe erwies sich als bromhaltig, und der Schmelzpunkt lag bei circa 160°. Nach weiterem Kochen (7 Stunden) erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 180—185°, aber die Substanz erwies sich noch immer nicht als bromfrei. Schliesslich erhielt ich nach weiterem Kochen (8 Stunden) einen bromfreien Körper vom Schmelzpunkt 200—201°, also Metaoxybenzoësäure. Das Ende der Reaction wurde also hier anstatt wie früher mit 2 bis 3 Stunden mit 18 Stunden erreicht.

Die einfachste Erklärung für diese Thatsache ist die an und für sich wahrscheinliche Annahme, dass der Tribrommetaoxybenzoësäure folgende Configuration zukommt



und dass bei Anwesenheit zweier Substituenden in der Metastellung beide Orthostellungen leicht rücksubstituirbar sind. Es ist so unmittelbar klar, dass die Stellung zwischen den beiden Substituenden eine bevorzugte ist, da sich in diesem Falle die Wirkung beider Metasubstituenden summiren kann. Mit Rücksicht auf diesen Umstand wäre es sehr interessant, bei der Tribromoxybenzoësäure die Zwischenproducte bei der unvollkommenen Rücksubstitution zu studiren. Dies musste ich leider aus Mangel an Material unterlassen, zumal als die Stellung der dabei eventuell entstehenden Dibrom-, respective Monobromoxybenzoësäuren erst zu ermitteln wäre.

[1] Bl. 46, 276 nach Beilstein citirt.

Digitized by Google

Man könnte nun aber aus dem bisherigen experimentellen Material den Schluss ziehen, dass es bei dieser Reaction überhaupt nur auf die symmetrische Stellung der Bromatome ankommt und die Anwesenheit zweier oder dreier Substituenten in der Metastellung ganz nebensächlich ist. Dem scheint nun nicht so zu sein, wie ein Versuch mit der symmetrischen Tribrombenzoësäure zur Genüge gezeigt hat. Dieselbe wurde mit Jodwasserstoffsäure 30 Stunden am Rückflusskühler gekocht, ohne dass eine merkbare Zersetzung stattgefunden hätte. Der Schmelzpunkt lag nach wie vor bei 187—189°.

Von weiteren negativen Versuchen wären noch die mit Orthobromtoluol, Orthobrombenzoësäure und Parabrombenzoësäure zu nennen. Alle diese Körper sind gegen kochende Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewichte 1·7 vollkommen resistent.

Aus diesen Thatsachen kann man wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit den Schluss ziehen, dass diese Reaction wesentlich bedingt ist durch mindestens zwei in der Metastellung vorhandene Substituenten, und zwar derart, dass dann alle zu diesen Gruppen in der Orthostellung befindlichen Bromatome sehr leicht rücksubstituirt werden. Dabei darf man aber nicht übersehen, dass die bisher untersuchten Körper wesentlich sauren Charakter besitzen. Ob diese Regel ganz allgemein ohne Ausnahme auch bei den basischen und neutralen Bromderivaten gilt, müssen erst künftige Versuche erweisen. Leider sind die einschlägigen Körper nur schwer zu erhalten, und ich gedenke daher, in Zukunft diese Verhältnisse nur in dem Masse weiter zu verfolgen, als mir die dazu geeigneten Bromderivate zur Verfügung stehen werden.

Ich habe seinerzeit[1] gezeigt, dass Tribromphloroglucin, sowie andere bromirte Phloroglucinderivate sehr leicht mit verdünnten Alkalien quantitativ das Brom abgeben. Man könnte

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 887.

Digitized by Google

nun erwarten, dass die Abspaltbarkeit von Brom mit verdünnten Alkalien und die Rücksubstitution des Broms mittelst Jodwasserstoff correspondirende Reactionen sind, so zwar, dass bei allen Metasubstitutionsderivaten das Brom in der Orthostellung in beiden Fällen eliminirt werden kann.

Zur Klarstellung dieser Relation habe ich Tribromdioxybenzoësäure mit halogenfreiem verdünnten Alkali erwärmt und in der That nach dem Ansäuern mit Salpetersäure einen massigen Niederschlag von Bromsilber erhalten. Es hat sich aber gezeigt, dass der Niederschlag durch die oxydirende Wirkung der Salpetersäure erhalten wird. Lässt man nämlich die alkalische Lösung erkalten, säuert kalt mit Salpetersäure an und versetzt mit Silbernitrat, so entsteht kein Niederschlag. Erwärmt man die Lösung, so kommt derselbe sofort zum Vorschein. Bromsilber entsteht übrigens in der Wärme auch mit Silbernitrat und Salpetersäure allein und ebenso mit Silbernitrat und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure. Der Niederschlag bleibt aber selbst beim Erwärmen aus bei der Behandlung mit Silbersulfat und verdünnter Schwefelsäure.

Es ist wohl selbstverständlich, dass ich nun den Versuch mit Tribromphloroglucin und verdünntem Alkali wiederholt habe. Ich konnte mich überzeugen, dass beim Tribromphloroglucin der Niederschlag von Bromsilber schon beim Ansäuern der erkalteten Lösung quantitativ ausfällt.

Die beiden Reactionen stehen also nicht in der vermutheten Relation zu einander. Diese Thatsache stimmt übrigens mit früheren Beobachtungen ganz gut überein. Durch Versuche mit den bromirten echten Äthern des Phloroglucins haben Herzig und Pollak es wahrscheinlich gemacht, dass die Reaction mit verdünntem Alkali nur dem Phloroglucin als Triketohexamethylen zukommt. Da es nun anderseits bekannt ist, dass die Dioxybenzoësäure nur sehr schwer in der tautomeren Form reagirt, so ist eigentlich das Ausbleiben dieser Reaction bei ihr sehr begreiflich.

Digitized by Google

Studien über die Bestandtheile des Guajakharzes

(II. Abhandlung)

von

J. Herzig und **F. Schiff.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Unsere bisherigen Versuche[1] haben bestimmt und sicher erwiesen, dass in der Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ sich zwei Methoxyl- und zwei freie Hydroxylgruppen befinden, und dass demgemäss in derselben keine Sauerstoffbindung angenommen werden kann.

Wir haben weiterhin[2] darauf hingewiesen, dass aus diesen Thatsachen sich weitere Schlüsse in Bezug auf die Natur des Zersetzungsproductes der Guajakharzsäure, des Pyroguajacins, ziehen lassen. Die Guajakharzsäure mit zwei Methoxylgruppen zersetzt sich nämlich in Guajacol ($C_7H_8O_2$) und Pyroguajacin ($C_{18}H_{18}O_3$ Wieser). Sieht man nun von der ganz unwahrscheinlichen Abspaltbarkeit der Methoxylgruppe bei der Destillation ab, so kann man mit ziemlicher Gewissheit darauf rechnen, dass das Pyroguajacin auch Methoxylgruppen enthalten wird. Dieser Umstand ist bisher beim Studium des Pyroguajacins ganz übersehen worden, und es ergab sich dadurch die Nothwendigkeit, alle bisher von anderen Autoren gemachten Beobachtungen mit Rücksicht auf diesen Punkt zu wiederholen.

Was nun den vermutheten Methoxylgehalt des Pyroguajacins angeht, so haben wir schon berichten können, dass ein in der Sammlung des Polytechnicums in Wien vorhandenes,

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 714.

[2] Berl. Ber., XXX, 378.

Digitized by Google

offenbar von Hlasiwetz herrührendes schönes Präparat einen namhaften Methoxylgehalt ergab.

Wir haben seither zwei andere von uns selbst dargestellte Präparate untersucht und gefunden, dass auch unsere Präparate Methoxylgruppen enthalten.

Die Eigenschaften des Pyroguajacins betreffend, haben wir den früheren Beobachtungen der anderen Autoren nichts hinzuzufügen. Es krystallisirt aus warmem Alkohol in schönen glänzenden Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 180—183° C.

Wir lassen nun das Resultat unserer Methoxylbestimmungen folgen (I altes Präparat von Hlasiwetz, II von uns aus Guajakharzsäure, III von uns aus Guajakharz dargestellt).

I. 0·1710 *g*, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·1970 *g* Jodsilber.
II. 0·2700 *g*, » » » » » » 0·3128 *g* »
III 0·4205 *g*, » » » » » » 0·4930 *g* »

In 100 Theilen:

	Gefunden			Mittel
	I	II	III	
CH_3.....	7·34	7·38	7·45	7·39

Diese Zahlen stimmen sehr gut untereinander überein, zeigen aber ausserdem auf den ersten Blick, dass die zuletzt von Wieser[1] aufgestellte Formel des Pyroguajacins mit $C_{18}H_{18}O_3$ entschieden unrichtig sein muss. Die Formel $C_{18}H_{18}O_3$ würde verlangen:

	1 CH_3	2 CH_3
CH_3.....	5·32	10·63

Die Zahlen, welche bisher bei der Elementaranalyse des Pyroguajacins erhalten wurden, zeigen keine genügende Übereinstimmung, um darauf hin ohne eigene Versuche eine sichere Formel aufstellen zu können.

	$(C_7H_7O)_n$ Ebermayer	$C_{19}H_{22}O_3$ Hlasiwetz	$(C_6H_6O)_n$ Wieser
C.....	78·50	76·51	76·46
H	6·54	7·39	6·30

[1] Monatshefte für Chemie, I, 594.

Digitized by Google

Unsere Erfahrungen gehen dahin, dass das Pyroguajacin mit grosser Vorsicht analysirt werden muss, und dass die kleinste Unregelmässigkeit im Gange der Elementaranalyse einen grossen Ausfall im Kohlenstoffgehalt ergibt. Wir haben daher unsere Analysen im beiderseits offenen Rohr gemacht, aber die Substanz war mit feinem chromsauren Blei gemischt worden. Wir erhielten folgende analytische Daten.

I. 0·2395 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·6776 *g* Kohlensäure und 0·1529 *g* Wasser.

II. 0·2753 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·7799 *g* Kohlensäure und 0·1684 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Mittel
	I	II	
C.....	77·16	77·22	77·19
H.....	6·91	6·79	6·85

Die bisher von uns gefundenen Zahlen stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt, am besten mit der Formel $C_{13}H_{14}O_2$ für das Pyroguajacin überein.

	Gefunden im Mittel		$C_{13}H_{14}O_2$
C.....	77·19		77·22
H.....	6·85		6·96
CH_3.....	7·39	1.CH_3	7·45

Auf die Discussion dieser sowie der früheren Formel von Wieser werden wir in der Folge noch zurückkommen. Vorerst möchten wir aber die Darstellung und die Eigenschaften des

Acetylpyroguajacins

mittheilen.

Dieser Körper ist bisher nur von Wieser studirt und analysirt worden. Das Acetylproduct von Wieser war aber schon vermöge seiner Darstellungsweise als nicht einwandsfrei zu bezeichnen. Wir haben schon seinerzeit darauf hingewiesen, dass Wieser das Acetyliren im Rohr mit Acetylchlorid vornahm, und dass er thatsächlich beim Öffnen der Röhre die

Digitized by Google

Entwicklung von Salzsäure wahrnehmen konnte. Da nun das Pyroguajacin Methoxylgruppen enthält, so ist selbstverständlich bei dieser Gelegenheit ein theilweises Entmethyliren sehr wahrscheinlich.

Wir haben das Pyroguajacin auf gewöhnliche Weise mit Hilfe von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt, und erhielten dabei merkwürdigerweise einen Körper, dessen äusserer Habitus mit der Beschreibung von Wieser übereinstimmte. Unser Acetylderivat krystallisirte aus heissem Alkohol in flachen glänzenden Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 122—124° (Wieser farblose glänzende Nadeln 122°).

Dass die Formel von Wieser für das Acetylproduct nicht richtig ist, beweist schon die Methoxylbestimmung, welche wir bei zwei Präparaten gemacht haben, welche wir aus Pyroguajacin von verschiedener Darstellung hergestellt haben.

I. 0·2207 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·2046 *g* Jodsilber.

II. 0·3335 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·3150 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
CH_3	5·91	5·99

Die Formel von Wieser $C_{18}H_{16}O_3(C_2H_3O)_2$ verlangt für

$1\,CH_3$ . . . . 4·1 $2\,CH_3$ . . . . 8·2.

Auch die Elementaranalyse ergab Werthe, die sich mit der Formel von Wieser nicht vereinbaren lassen. Hiebei ist zum Unterschied vom Pyroguajacin keine besondere Vorsicht nothwendig. Analyse III und IV ist mit Kupferoxyd, V mit granulirtem Bleichromat, VI mit feinem Bleichromat bewerkstelligt worden.

III. 0·1770 *g* Substanz lieferten 0·4790 *g* Kohlensäure und 0·1012 *g* Wasser.
IV. 0·2525 *g* » » 0·6795 *g* » » 0·1443 *g* »
V. 0·2300 *g* » » 0·6240 *g* » » 0·1324 *g* »
VI. 0 2572 *g* » » 0·6966 *g* » » 0·1495 *g* »

Digitized by Google

In 100 Theilen:

Gefunden				$C_{18}H_{16}O_3(OC_2H_3)_2$ (Wieser)
III	IV	V	VI	
73·80	73·39	74·01	73·83	72·13
6·35	6·35	6·40	6·50	6·01

Auch die Acetylbestimmungen nach der Methode Wenzel geben Werthe, welche mit der Formel von Wieser differiren.

VII. 0·4072 *g* bei 100° getrockneter Substanz erforderten 17·1 cm^3 $^1/_{10}$-normaler KOH.

VIII. 0·3806 *g* bei 100° getrockneter Substanz erforderten 16·1 cm^3 $^1/_{10}$-normaler KOH.

Alle diese Bestimmungen lassen sich aber auf die von uns für das Pyroguajacin aufgestellte Formel sehr leicht rechnen unter der nahezu sicheren Annahme, dass Eine Acetylgruppe eingetreten ist.

	Gefunden								$C_{12}H_{10}(OCH_3)\,OC_2H_3O$
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	
CH_3	5·91	5·99	—	—	—	—	—	—	6·14
C	—	—	73·80	73·39	74·01	73·83	—	—	73·77
H	—	—	6·35	6·35	6·40	6·50	—	—	6·56
C_2H_3O	—	—	—	—	—	—	18·05	18·18	17·59

Wir haben auch eine Bestimmung der Moleculargrösse mittelst Depressimeter in Phenollösung vornehmen können.

Gewicht des Phenols ..... 17·8810 *g*
Gewicht der Substanz ..... 0·2735 *g* } 1·506%
Depression ..... 0·480°

	Gefunden	$C_{13}H_{13}O(OC_2H_3O)$
Moleculargrösse	238	244

Die Darstellung und Analyse des von Wieser untersuchten Benzoylpyroguajacins haben wir zu wiederholen unterlassen. Dieses Derivat wäre nämlich für die Formel gar nicht massgebend, weil Wieser mit Benzoylchlorid gearbeitet hat und nach seiner eigenen Angabe »Salzsäure in grossen Mengen entwichen ist«. Übrigens sind die von Wieser gefundenen Zahlen schon deshalb nicht beweisend, weil sie ebenso gut auf unsere, als wie auf die Formel von Wieser stimmen.

Digitized by Google

	Wieser Gefunden	Wieser $C_{18}H_{16}O(OC_7H_5O)_2$	Herzig und Schiff $C_{18}H_{13}O(OC_7H_5O)$
C	78·19	78·37	78·43
H	5·19	5·31	5·88

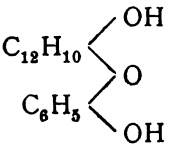
Die Übereinstimmung der von uns erhaltenen Werthe mit der Formel $C_{18}H_{14}O_3$ für das Pyroguajacin lässt also nichts zu wünschen übrig. Die analytischen Daten von Wieser sind theils nicht ganz richtig, theils als unter falschen Voraussetzungen erhalten zu betrachten und fallen daher nicht ins Gewicht. Wir haben uns daher nur noch mit der von Wieser herrührenden Dampfdichtebestimmung des Pyroguajacins zu befassen, welche den für $C_{18}H_{18}O_3$ verlangten Werth lieferte.

Diese Bestimmung wurde von Wieser nach vielen negativen Versuchen schliesslich nach der von Sommaruga modificirten Dumas-Habermann'schen Methode im theilweisen Vacuum ausgeführt. Auch nach dieser Methode missglückte übrigens die erste Bestimmung im Schwefeldampf vollkommen. Die Bestimmung, welche den geforderten Werth geliefert hat, wurde schliesslich bei einer Temperatur von 291° und einem Druck von 93·1 *mm* ausgeführt. Eine Wiederholung dieses Versuches liegt nicht vor, und wie weit diese eine Beobachtung einer strengen Kritik Stand halten kann, mag folgender Passus aus der Arbeit von Wieser beweisen: »Die Substanz war nach dem Auskühlen des Ballons zwar braun gefärbt, aber wieder krystallinisch erstarrt und erwies sich, geringe Verunreinigungen ausgenommen, als Pyroguajacin«. Diese »geringen Verunreinigungen« dürften wohl genügen, um das unrichtige Resultat zu erklären.

Die alte Formel von Wieser ist übrigens an und für sich, abgesehen von dem oben Gesagten, aus verschiedenen Gründen sehr unwahrscheinlich, ja vielleicht unmöglich. Die Guajakharzsäure liefert bekanntlich bei der Destillation Guajacol und Pyroguajacin. Die Entstehung von Pyroguajacin $C_{18}H_{18}O_3$ aus Guajakharzsäure $C_{20}H_{26}O_4$ ist nur unter der Voraussetzung erklärlich, dass das Pyroguajacin noch den Guajacolrest enthalte. Auf diese Annahme wurde Wieser in der That schon

Digitized by Google

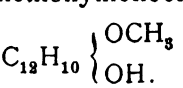
aus einem anderen Grunde gedrängt, da ja das Pyroguajacin bei der Zinkstaubdestillation den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_{12}$ Guajen, liefert. Allerdings konnte die von ihm gegebene aufgelöste Formel



des Pyroguajacins nicht den Rest C_7.... des Guajacols enthalten, ein Umstand, der die Wahrscheinlichkeit dieser Formel keineswegs erhöht. Was aber hauptsächlich gegen diese Formel spricht, ist die Thatsache, dass bei der Destillation der Guajakharzsäure neben Guajacol und Pyroguajacin ein drittes Zersetzungsproduct nicht beobachtet wurde. Ein derartiger, dem Guajenrest entsprechender Körper müsste aber entstehen, da Guajacol in namhafter Menge nachgewiesen werden kann.

Des weiteren müssen wir darauf aufmerksam machen, dass auch bei der Zersetzung des Pyroguajacins niemals Guajacol oder ein ähnlicher Körper erhalten wurde. Auch bei der Destillation des Pyroguajacins mit Zinkstaub konnte Wieser neben der Bildung von Guajen $C_{12}H_{12}$ kein anderes Product beobachten. Ebenso wenig gelang es dem bereits oft citirten Autor, in der Kalischmelze Substanzen zu constatiren, die darauf hindeuten würden, dass im Pyroguajacin neben dem Guajenrest noch irgend eine andere stabile aromatische Gruppe vorhanden ist. Er konnte nur die Bildung eines Körpers von der Formel $C_{12}H_{12}O_2$ als wahrscheinlich hinstellen.

Diesen Schwierigkeiten und Unwahrscheinlichkeiten gegenüber steht auf der anderen Seite die natürliche und fassliche Art, in der sich das Pyroguajacin nach der neuen Formel auf das Guajen zurückführen lässt. Das Pyroguajacin $C_{13}H_{14}O_2$ enthält, wie nachgewiesen wurde, eine Methoxyl- und eine freie Hydroxylgruppe und ist, da es mit Zinkstaub Guajen $C_{12}H_{12}$ liefert, ein Monomethoxymonooxyguajen:



Digitized by Google

Die Constitution des Pyroguajacins ist daher mit der des Guajens bis auf die Stellung von selbst gegeben. Praktisch wird wohl bei der schwierigen Beschaffung des Guajens aus Guajakharz beim Studium dieser Körper der umgekehrte Weg vom Pyroguajacin auf das Guajen eingeschlagen werden müssen, es sei denn, dass man das Guajen auf eine andere Weise darstellen wird.

Das Verhältniss des Pyroguajacins zur Guajakharzsäure betreffend, muss man den Umstand im Auge behalten, dass in der Guajakharzsäure nachgewiesenermassen keine Sauerstoffbindung vorhanden ist. Die Bildung von Guajacol und Pyroguajacin aus derselben lässt sich also nur durch Sprengung des ganzen Kohlenstoffskelets erklären. Dabei bleiben dann für das Pyroguajacin zwei Möglichkeiten. Dasselbe kann nämlich sich entweder als präformirter Rest direct abspalten oder es verdankt sein Entstehen einer Condensation zweier anderer Zersetzungsproducte. Letztere müsste aber, da im Pyroguajacin $C_{13}H_{14}O_2$ nur eine Methoxyl- und eine Hydroxylgruppe, daher keine Sauerstoffbindung, vorhanden sind, das Resultat einer directen Kohlenstoffbindung sein. In diesem Falle sollte man selbstverständlich auch erwarten, dass die beiden Constituenten in den Destillationsproducten sich auch im freien Zustande vorfinden werden.

Trotz der Unwahrscheinlichkeit dieses Vorganges müssen wir doch dessen Möglichkeit zugeben, zumal als für die Präformation des Guajenrestes in der Guajakharzsäure anderweitig noch keine Beweise vorliegen.

Fassen wir nun aber den einfacheren Fall ins Auge, dass sich beide Zersetzungsproducte, Guajacol und Pyroguajacin, direct aus der Guajakharzsäure bilden, so sieht man, dass dann der Vorgang ein überaus einfacher ist und sich im Sinne folgender Gleichung abspielen kann:

$$\underset{\text{Guajakharzsäure}}{C_{20}H_{26}O_4} = \underset{\text{Guajacol}}{C_7H_8O_2} + \underset{\text{Pyroguajacin.}}{C_{13}H_{14}O_2} + H_4$$

Auch die in der Guajakharzsäure nachgewiesenen Methoxyl- und freien Hydroxylgruppen finden sich unverändert in den Zersetzungsproducten wieder.

Digitized by Google

Es entsteht nun die Frage, ob in der That unsere bisherigen analytischen Daten mit absoluter Nothwendigkeit die Formeln für Guajakharzsäure und Pyroguajacin erfordern, welche ihrerseits als Consequenz die hydrische Natur der Guajakharzsäure ergeben.

Die Formel $C_{20}H_{26}O_4$ für die Guajakharzsäure betreffend verweisen wir auf unsere erste Abhandlung.

In wie weit die Formel $C_{13}H_{14}O_2$ für Pyroguajacin durch unsere analytischen Werthe verlangt wird, möge folgende Zusammenstellung erweisen.

Pyroguajacin.

	Gefunden	$C_{13}H_{14}O_2$	$C_{13}H_{16}O_2$	$C_{13}H_{18}O_2$
H	6·85	6·95	7·84	8·74

Acetylpyroguajacin.

	Gefunden	$C_{13}H_{14}O_2$	$C_{13}H_{16}O_2$	$C_{13}H_{18}O_2$
H	6·40	6·56	7·31	8·06

Aus den analytischen Werthen scheint also sich deutlich die hydrische Natur der Guajakharzsäure zu ergeben.

Dass hydrirte Derivate beim Erhitzen für sich oder beim Destilliren die nicht hydrirten Stammsubstanzen liefern, ist zwar nicht häufig, aber doch beobachtet worden. Wir möchten nur beispielsweise an die Thatsachen erinnern, die bei der $\Delta_{1,3}$-Dihydrobenzoësäure, $\Delta_{2,6}$-Dihydrophtalsäure, $\Delta_{2,5}$-Dihydroterephtalsäure bekannt geworden sind. Die von uns oben gegebene Erklärung für die Zersetzungsgleichung der Guajakharzsäure ist also weder unmöglich, noch ganz und gar unwahrscheinlich. Immerhin ist es aber entschieden geboten, die Hydrowasserstoffe auch durch andere Versuche nachzuweisen.

Wir haben vorerst den Weg der Oxydation eingeschlagen, auf welchem es schon wiederholt gelungen ist, den hydrischen Charakter aromatischer Verbindungen nachzuweisen, und haben im Besonderen die Verhältnisse so gewählt, wie sie der Eine von uns bei Haematoxylin und Brasilin angewendet hat.

Zu diesem Behufe haben wir die Acetylguajakharzsäure in Eisessig gelöst und mit der Hälfte ihres Gewichtes an

Digitized by Google

Chromsäure oxydirt. Der Versuch verlief insofern gleichwie beim Hämatoxylin und Brasilin, als die Chromsäure ohne nennenswerthe Entwicklung von Kohlensäure reducirt wurde. Leider konnten wir aber bisher das gebildete Product nicht krystallisirt erhalten, und es ist daher vorläufig dieser Versuch weder als negativ, noch als positiv zu bezeichnen.

Ein zweiter Versuch betraf die Äthylirung der Guajakharzsäure. Wenn nämlich der addirte Wasserstoff an demselben Kohlenstoff wäre wie die Hydroxylgruppen, so sollte man erwarten, dass dieselben mehr alkoholischen als phenolischen Charakter haben werden, und dies müsste sich bei der Äthylirung documentiren. So erhält man beispielsweise bei der gewöhnlichen Alkylirung des Hämatoxylins, welches fünf Hydroxylgruppen enthält, ein Tetraalkylderivat, welches in Kalilauge nicht mehr löslich ist und dessen freie Hydroxylgruppe sich sehr leicht acetyliren, aber nur unter ganz bestimmten Umständen alkyliren lässt.

Wir erhielten bei diesem Versuch eine

Diäthylguajakharzsäure,

welche aus heissem Alkohol in weissen flachen Nadeln oder Blättchen krystallisirt, deren Schmelzpunkt constant bei 100—102° lag.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·2314 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·6314 *g* Kohlensäure und 0·1749 *g* Wasser.

II. 0·2288 *g* im Vacuum getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·5386% Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$C_{18}H_{18}(OCH_3)_2(OC_2H_5)_2$
	I	II	
C.....	74·42	—	74·61
H.....	8·40	—	8·29
OC_2H_5....	—	22·67	23·32

Die aus dieser Substanz durch Jodwasserstoff erhaltene Verbindung hatte den Schmelzpunkt der von uns dargestellten

Digitized by Google

Norguajakharzsäure (185°).[1] Durch Acetyliren erhielten wir aus derselben die Acetylnorguajakharzsäure vom Schmelzpunkt 100—102°.[1]

Aus allen diesen Thatsachen ist zu ersehen, dass dieser Versuch kein positives Resultat ergeben hat. Absolut negativ konnte das Resultat schon deshalb nicht sein, weil ja die Guajakharzsäure an einer anderen Stelle hydrirt sein kann.

Die Äthylguajakharzsäure wurde aber noch aus einem anderen Grunde dargestellt. Wir haben nämlich erwartet, dass dieselbe bei der Destillation quantitativ ein besseres Ergebniss an Guajacol- und Pyroguajacinderivaten liefern wird.

Eine Destillation im Vacuum zeigte, dass die Äthylguajakharzsäure unter diesen Umständen ganz unzersetzt flüchtig ist.

Unter gewöhnlichem Druck zersetzt sie sich wohl, aber es tritt intensive Dunkelfärbung ein, und das quantitative Verhältniss scheint uns vorläufig nicht sehr günstig. Doch soll jedenfalls diese Zersetzung noch genauer verfolgt werden.

Mit Berücksichtigung alles bisher Erwähnten erscheint es daher als nächste Aufgabe, die Anwesenheit des Guajenrestes in der Guajakharzsäure bestimmt nachzuweisen und weiterhin die Natur derselben als Hydroderivat sicherzustellen. Ist dies einmal gelungen, dann ist mit der Constitution des Guajens auch die der Guajakharzsäure gegeben.

Mit der Reindarstellung und dem Studium der anderen Bestandtheile des Guajakharzes sind wir unausgesetzt beschäftigt, doch sind unsere Versuche noch nicht derart abgeschlossen, dass sie sich zu einer Publication eignen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 714.

Digitized by Google

Über Morphin-Chinolinäther

von

Dr. **Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Vor Kurzem habe ich in diesen Monatsheften[1] eine Abhandlung veröffentlicht über die Darstellung und Eigenschaften von Chinolinäthern (wie 2-Chinolin-6-Oxychinolin und 2-Chinolin-8′-Oxychinolin $C_9H_6N.O.C_9H_6N$), die durch Einwirkung von 2-Chlorchinolin auf die entsprechenden Oxychinoline erhalten wurden. Im Anschlusse an diese Mittheilung habe ich dieselbe Reaction auch bei Morphin versucht und bin dabei zu einem analog constituirten Körper gelangt.

Das Morphin $C_{17}H_{17}(OH)_2NO$, das durch die Anwesenheit von zwei Hydroxylgruppen sowie durch seine Löslichkeit in Alkalien hinreichend als Phenol charakterisirt erscheint, verhält sich jedoch dem 2-Chlorchinolin gegenüber weit träger als die vorgenannten Oxychinolinderivate. Erhitzt man Morphin im Ölbade selbst mit einem Überschusse von 2-Chlorchinolin, so findet keine Einwirkung statt, da die erstere Base nicht in Lösung gelangt und eine allmälig steigende Temperatur Verkohlung bewirkt. Die Anwendung von Lösungsmitteln war gleichfalls nicht von dem erwünschten Erfolge begleitet, da für das Morphin schwer ein das *Py*-α-Chlorchinolin nicht zersetzendes, hochsiedendes (circa 266°) Mittel zu finden ist. Am besten operirt man in nachfolgender Weise.

---

[1] Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 667 ff. und Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Classe, Bd. CV, Abth. II. b.

Digitized by Google

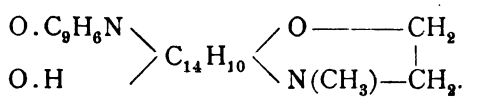
2-Chinolin-Morphin $C_{17}H_{17}(C_9H_6N.O)(HO)NO$.

5—10 *g* 2-Chlorchinolin werden über freier Flamme bis nahe zum Sieden erhitzt (circa 250—260°) und in dasselbe in kleinen Portionen allmälig vollkommen wasserfreies (bei 120° getrocknetes) Morphin eingetragen. Sofort beginnt eine Reaction, die man noch durch geringe Wärmezufuhr unterstützt, um mit dem weiteren Zusatz von Morphin fortfahren zu können, bis etwa 6—8 *g* eingetragen sind. Die ganze Operation soll behufs einer guten Ausbeute recht rasch verlaufen. Zum Schlusse erhitzt man noch unter fortwährendem Schütteln zum Sieden. Es ist dabei von der grössten Wichtigkeit, dass das Erhitzen sehr vorsichtig vorgenommen wird. Die Masse darf eine mässige Braunfärbung nicht überschreiten, wenn man ein brauchbares Product erhalten will. Es ist daher angezeigt, immer nur kleine Mengen in Angriff zu nehmen und die verschiedenen Reactionsproducte dann gemeinsam aufzuarbeiten. Nach dem Erkalten fügt man langsam unter gleichzeitigem Erwärmen am Wasserbade so lange verdünnte Salzsäure hinzu, bis Alles in Lösung gegangen ist. Diese wird noch mit der zwei- bis dreifachen Menge Wasser verdünnt und dann einige Stunden sich selbst überlassen. Man schüttelt hierauf die saure Lösung ein- bis zweimal mit etwas Äther aus, wobei etwa unverändertes 2-Chlorchinolin in die ätherische Lösung geht, um hieraus wieder gewonnen werden zu können. Die vom Äther abgelassene, schwach roth gefärbte Flüssigkeit wird sehr sorgsam mit ganz verdünnter Lauge partiell gefällt und gelinde etwas erwärmt, während sich dabei durch kräftiges Schütteln die Gefässwände mit braunen harzartigen Theilen beschlagen. Sobald die Flüssigkeit nur mehr schwach lichtgelb gefärbt ist, wird rasch filtrirt und das Filtrat jetzt mit einem Überschuss von Lauge versetzt, wobei etwa noch unangegriffenes Morphin[1] in Lösung geht, die neue Base vollständig ausgefällt und mit Äther extrahirt wird. Nach dem Trocknen und Abdestilliren des Äthers hinterbleibt eine schwach gelb gefärbte Lösung von

[1] Fast immer bleibt ein Theil des Morphins unangegriffen, der durch Zusatz von Chlorammon zur alkalischen Lösung fällt, die Bildung von Apomorphin wurde hierbei nicht beobachtet.

Digitized by Google

syrupartiger Consistenz, die bei längerem Stehen krystallisirt. Man saugt ab, wäscht mit Äther nach und erhält so das neue Product von der Constitution:



Selten erscheint es noch nothwendig, die Substanz noch einmal aus Alkohol umzukrystallisiren. Die Base bildet kleine spitze Prismen, die sich häufig zu sternförmigen Krystallgruppen vereinigen oder grosse Warzen vorstellen, und schmilzt, im Capillarrohr erhitzt, bei 158° zu einer schwach gefärbten, hellen Flüssigkeit; in Wasser ist dieselbe nur wenig löslich (bläut rothes Lackmuspapier), leichter in kaltem Alkohol. Die Löslichkeit wird durch Wärmezufuhr wesentlich erhöht, desgleichen bei Äther,[1] Benzol, Chloroform. Mineralsäuren nehmen gleichfalls leicht auf und bilden dann Salze, die sehr bitter schmecken. In Alkalien ist die Substanz, im Gegensatze zu Morphin, unlöslich, auch die für das Morphin so charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid (dunkelblaue Färbung) und Jodsäure etc. bleiben aus. Über Schwefelsäure getrocknet ist die Substanz wasser- und ätherfrei, und ergab die Analyse folgende Zahlen:

I. 0·1551 *g* gaben, mit Kupferoxydasbest verbrannt, 0·4315 *g* Kohlensäure und 0·0876 *g* Wasser.

II. 0·1582 *g* gaben 0·4373 *g* Kohlensäure und 0·0874 *g* Wasser.

III. 0·2620 *g* gaben nach Dumas bei 24° C. und 740 *mm* Barometerstand 17·0 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O_3$
	I.	II.	III.	
C	75·87	75·39	—	75·72
H	6·27	6·13	—	5·82
N	—	—	7·07	6·79

[1] Das frisch gefällte Hydrat ist amorph, ballt sich beim Erhitzen leicht zusammen und ist in Äther leichter löslich als die krystallisirte Substanz.

Digitized by Google

Eine Löslichkeitsbestimmung der Substanz in absolutem Alkohol ergab, dass 20 cm^3 bei 15° gesättigter Lösung 0·7668 g bei 110° getrocknet zurückliessen, oder 1 Theil löst sich in 26·1 Theilen absoluten Alkohol bei 15°.

Die Base bildet neutrale und saure Salze, welch letztere fast durchwegs amorph sind und in Wasser zerfliessen. Das neutrale Chlorhydrat ist schwer zum Krystallisiren zu bringen; eine Lösung desselben bleibt beim Verdunsten selbst nach längerer Zeit als eine harte gallertartige Masse zurück, die auch durch Alkohol nicht gefällt wird. Mit Äther fällt ein weisser Niederschlag, der aber schon auf dem Filter zerfliesst.

Chloroplatinat $C_{26}H_{24}N_2O_3 . PtCl_6H_2$.

Wird eine freie Salzsäure enthaltende Lösung mit Platinchlorid versetzt, so fällt ein blassgelb gefärbter Niederschlag, kleine undeutliche Krystalle bildend, der nach dem Abfiltriren auf der Platte getrocknet wird. Das Salz enthält Krystallwasser, das beim längeren Erhitzen auf 120° entweicht und ungefähr 4 Moleküle beträgt. Beim Erhitzen im Capillarrohr schwärzt sich die Substanz zwischen 180—190°, ohne jedoch zu schmelzen.

0·3588 g der bis zur Gewichtsconstanz bei 120° getrockneten Substanz gaben geglüht 0·0851 g Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{26}H_{24}N_2O_3 . PtCl_6H_2$
Pt	23·71	23·65

Neutrales Sulfat $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$.

Da dieses Salz sehr schön und leicht krystallisirt, so dient es am besten zur Charakterisirung der Base. Man erhält es durch genaues Neutralisiren derselben mit sehr verdünnter Schwefelsäure; nach kurzer Zeit oder beim mässigen Einengen erstarrt das Gemisch zu einem Brei, der aus feinen glänzenden Nädelchen besteht, die in kaltem Wasser schwer löslich sind, aus heissem Wasser schön krystallisiren und einige Ähnlichkeit mit dem neutralen Chininsulfat zeigen. Auf Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure tritt sofort Lösung unter Bildung von saurem

Digitized by Google

Salz ein. Von Alkohol wird das Salz schwer aufgenommen. Lufttrocken enthält es 3 Moleküle Krystallwasser, die bei 115° entweichen. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt es bei 257° unter Aufbrausen zu einer braunen Flüssigkeit. Zur Löslichkeitsbestimmung wurden 20 cm^3 einer bei 15° gesättigten Lösung am Wasserbade eingeengt, hierauf bei 120° getrocknet, es blieben 0·0487 *g* Substanz zurück oder 1 Theil löst sich in 410·6 Theilen Wasser von 15°.

0·3580 *g* Substanz gaben bei 115° 0·0210 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4+3H_2O$
H_2O.....	5·86	5·53

0·3150 *g* wasserfreier Substanz gaben, in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Chlorbaryum gefällt u. s. w. 0·0780 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4$
H_2SO_4....	10·41	10·60

Chromat $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2Cr_2O_7$:

Fügt man zu einer schwach angesäuerten Lösung der Base eine solche von Kaliumbichromat, so wird ein orange gefärbter Niederschlag gefällt. Derselbe wird nach dem Abfiltriren mit kaltem Wasser gut ausgewaschen, dann erst auf dem Thonteller und hierauf im Trockenkasten vorsichtig bei 100° getrocknet. Beim stärkeren Erhitzen oder Kochen mit Wasser wird das Salz zerstört.

0·2540 *g* Substanz gaben, bis zur Gewichtsconstanz geglüht, 0·0375 *g* Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2Cr_2O_7$
Cr_2O_3.....	14·76	14·58

Digitized by Google

Weinsaures Salz $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2C_4H_6O_6$.

Man neutralisirt die Base mit verdünnter Weinsäurelösung, dampft am Wasserbade bis zur Trockne ein und lässt sodann einige Zeit über Schwefelsäure im Vacuum stehen, wobei eine harte, durchsichtige, amorphe Masse gebildet wird, welche mit absolutem Alkohol aufgenommen und in einem gut verschlossenen Gefässe stehen gelassen wird. Es bilden sich nach einiger Zeit an den Wänden sowie auf dem Boden des Gefässes prächtige, durchsichtige, glänzende, spitze Prismen, die sich auch zu Krystallgruppen formiren. Nach dem Abfiltriren und Waschen mit ein wenig absolutem Alkohol wird im Vacuum getrocknet. In Wasser, selbst verdünnten Weingeist ist das Salz sehr leicht löslich und daraus schwer zu krystallisiren. Bei 98° schmilzt es unter Aufbrausen.

0·4760 *g* Substanz gaben, in Wasser gelöst, mit Chlorcalcium gefällt, filtrirt und geglüht, 0·0502 *g* kohlensauren Kalk.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2C_4H_6O_6$
$CaCO_3$	10·55	10·26

Pikrat $(C_{26}H_{24}N_2O_3)C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Man setzt einer alkoholischen Lösung der Base in der Wärme eine gleichfalls alkoholische Pikrinsäurelösung zu. Anfangs zeigt der Kolbeninhalt flüssige Consistenz, beim Erkalten bilden sich aber kleine schön gelbe Krystalle, die in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Im Capillarrohr erhitzt bräunt sich das Salz bei 230° und schmilzt unter stürmischem Aufbrausen zwischen 250—252° zu einer theerigen Masse.

0·2898 *g* Substanz gaben 0·6321 *g* Kohlensäure und 0·1156 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{26}H_{21}N_2O_3)C_6H_2(NO_2)_3OH$
C	59·38	59·81
H	4·43	4·36

Digitized by Google

Gegen andere Agentien verhält sich das Morphinchinolin dem Morphin ähnlich, so entsteht mit Brom Substitution, mit Jod ein Perjodid u. s. w.

Versucht man im Morphinmolekül den Wasserstoff der zweiten Hydroxylgruppe durch einen zweiten Chinolinrest zu ersetzen, so gelingt dies nicht. Ein ähnliches Verhalten zeigt das erwähnte Alkaloid auch anderen Mitteln gegenüber wie Alkalien u. s. w. Unterwirft man das analog constituirte Codein, wo nur eine Hydroxylgruppe durch Methoxyl vertreten ist, derselben Reaction, so bleibt dasselbe auch beim längeren Erhitzen unverändert, eine Thatsache, die ebenfalls für das verschiedene Verhalten der Hydroxylgruppen im Morphin spricht und woraus deutlich hervorgeht, dass jener Wasserstoff, welcher im Codein durch die Methylgruppe substituirt ist, hier in Reaction getreten ist.

Physiologisches Verhalten.

Herr Dr. Alois Kreidl, Assistent am physiologischen Institute des Herrn Prof. Exner, war so freundlich, das neutrale Sulfat der Base auf seine physiologische Wirksamkeit zu untersuchen, und theilt mir hierüber Folgendes mit: Das Präparat erweist sich als ein starkes krampferzeugendes Gift, welches beim Kaltblüter schon in Dosen von 0·001—0·002 *g* letal wirkt. Es erzeugt dabei gleich zu Beginn heftige Krämpfe in allen Körpermuskeln besonders aber in den Respirationswegen (krampfhafter Verschluss der Glottis). Nach längerer Einwirkung tritt vollständige Lähmung bei erhaltener Sensibilität ein, das Herz schlägt weiter fort, während die Athmung sistirt ist. In diesem Stadium der vollständigen Lähmung zeigt das Thier eine Übererregbarkeit seines Nervensystems, indem es auf leichte Berührung auch auf Schallreize schon Krämpfe bekommt. Beim Warmblüter (Hund) ist die Dosis von 0·2 *g* bereits tödtlich. Auch das warmblütige Thier geht bei dieser Dosis unter gleichzeitigen heftigen Krampferscheinungen im Gebiete der gesammten Körpermuskulatur, des Zwerchfelles, des Kehlkopfes zugrunde. Der Angriffspunkt des Giftes ist wahrscheinlich das verlängerte Mark; geköpfte oder grosshirnlose Frösche zeigen bei subcutaner Injection das gleiche Bild. Auf das

Digitized by Google

periphere Nervensystem der Kaltblüter ist das Gift ohne Einwirkung; die elektrische Erregbarkeit bleibt unverändert gleich den unversehrten Nerven.

Das genannte Gift setzt den Blutdruck bedeutend herab; schon die intravenöse Injection von 0·01 *g* bewirkt am Warmblüter eine bedeutende Blutdrucksenkung; in grösseren Dosen tritt neben dieser noch eine deutliche Pulsverlangsamung auf. Bei circa 0·12 *g* intravenös injicirt, was nahezu die letzte Dosis ist, sinkt der Blutdruck auf nahezu Null, während das Herz weiter schlägt. Es ist auffallend, dass die gleiche Dosis Morph. hydrochloric. sowie einer Auflösung von Chinolin in Acid. mur. ganz andere Erscheinungen bieten wie die des genannten Giftes.

Optisches Verhalten.

Herr Prof. Julius Mauthner hatte die Güte das Drehungsvermögen des Morphin-Chinolinäther-Sulfats zu untersuchen. Zur Bestimmung diente ein Landolt-Lippich'scher Apparat mit dreitheiligem Polarisator (Berl. Ber. XXVIII, 3, 3102) bei Natriumlicht mit Bichromat-Strahlenfilter. Die benützte Lösung enthielt auf 100 cm^3 3·0845 *g* Substanz und 0·7 *g* Salzsäure. Sie zeigte im 1-Decimeterrohr eine Ablenkung von $\alpha = -2·05°$. Daraus ergibt sich ein spec. Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -66·46°$.

Digitized by Google

X. SITZUNG VOM 31. MÄRZ 1898.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 19, Heft I (Jänner 1898).

Der prov. Secretär theilt mit, dass die II. wissenschaftliche Expedition aus dem Rothen Meer glücklich zurückgekehrt und S. M. Schiff »Pola« am 25. März l. J. im Centralhafen von Pola eingelaufen ist.

Der Commandant S. M. Schiff »Pola«, Herr k. u. k. Linienschiffs-Capitän Paul v. Pott übersendet einen vorläufigen Reise- und Thätigkeitsbericht der zweiten Reise dieses Schiffes in das Rothe Meer 1897—98.

Der prov. Secretär bringt zur Kenntniss, dass laut Note der Marine-Section des k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministeriums vom 15. März 1898 der Beobachter auf der von S. M. Schiff »Saida« in vorigen Jahre neu activirten meteorologischen Beobachtungsstation in Jidda, Herr Dr. Xanthopulides, sich erbötig gemacht hat, die Beobachtungen auch weiters fortzusetzen, zu welchem Zwecke von S. M. Schiff »Pola« die nöthigen Vorkehrungen getroffen worden sind, und dass der Endtermin für diese Beobachtungen auf Februar 1899 festgelegt wurde.

Das k. k. Eisenbahnministerium übermittelt mit Note vom 11. März l. J. die Abschrift eines an die k. k. Staatsbahndirectionen ergangenen Erlasses mit dem Beifügen, dass auch den Verwaltungen der österreichischen Privatbahnen empfohlen wurde, behufs Heranziehung der Eisenbahnorgane zur Mitwirkung bei dem von der Erdbebencommission eingeleiteten Beobachtungsdienst im Interesse der Förderung dieses vaterländischen, wissenschaftlichen Unternehmens die erforderlichen Einleitungen zu treffen.

Digitized by Google

Prof. Dr. R. Přibram übersendet zwei aus seinem Laboratorium hervorgegangene Arbeiten, und zwar:

1. »Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen« (III. Mittheilung), von Richard Přibram und C. Glücksmann.
2. »Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung« von Georg Gregor.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. A. Bauer übersendet eine im Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Arbeit der Herren Prof. Dr. Max Bamberger und Anton Landsiedl: »Über den Nachweis von Argon in den Quellengasen des Bades Vöslau«.

Das c. M. Herr Hofrath Prof. Dr. A. v. Waltenhofen übersendet eine Arbeit aus dem elektrotechnischen Institute der k. k. technischen Hochschule in Wien von Friedrich Eichberg und Ludwig Kallir, betitelt: »Beobachtungen über scheinbare Gleichströme im Wechselstromlichtbogen zwischen verschiedenartigen Elektroden«.

Herr Prof. Dr. Ed. Lippmann übersendet eine Arbeit aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium in Wien von Leo Schwarz, betitelt: »Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenolderivate«.

Der prov. Secretär legt eine Abhandlung von Dr. H. Harting in Jena vor, welche den Titel führt: »Über algebraische und numerische Berechnung der Mikroskopobjective geringer Apertur«.

Herr Prof. Karl Zickler in Brünn übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Telegraphie vermittelst Lichtstrahlen«.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. Edm. v. Mojsisovics überreicht einen Aufsatz von Prof. Ferd. Seidl in Görz, betitelt: »Die Erderschütterungen Laibachs in den Jahren 1851—1886, vorwiegend nach den handschriftlichen Aufzeichnungen K. Deschmann's«, welcher den VI. Theil

Digitized by Google

der »Mittheilungen der Erdbebencommission der kais. Akademie der Wissenschaften« bildet.

Das w. M. Herr Prof K. Grobben überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Morphologie und Anatomie der Tridacniden«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung von Herrn L. Grabowski in München unter dem Titel: »Einige Bemerkungen zur Erklärung der Polbewegung«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang legt eine Arbeit von Prof. A. Grau vor, welche den Titel führt: »Über Wirbelströme und Hysteresis«.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. F. Steindachner überreicht einen Bericht von cand. med. Alfred Oberwimmer in Wien über die Mollusken II. (Heteropoden und Pteropoden; *Sinusigera*), welche anlässlich der österreichischen Tiefsee-Expeditionen S. M. Schiffes »Pola« 1890—1894 gesammelt wurden.

Herr Dr. Jaroslav Perner in Prag übersendet einen Bericht über die von der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien subventionirte Studienreise nach Skandinavien. (Mit Druck.)

Digitized by Google

Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien

von

Max Bamberger und **Anton Landsiedl.**

Siegmund und Juhasz[1] haben eine Analyse der Mineralquelle zu Vöslau ausgeführt und auch die aus dem Quellbassin frei aufsteigenden Gase in den Kreis ihrer Untersuchung gezogen.

Auf Anregung des Bäderdirectors in Vöslau, Herrn Carl Adler haben wir nun die Analyse des genannten Gases wiederholt (mit Bunte's Bürette) und nachfolgende Daten gefunden:

	Analyse von Siegmund und Juhasz, 1866	Analyse von Bamberger und Landsiedl, 1896
Stickstoff	94·83	91·0 Vol.-Proc.
Sauerstoff.....	3·38	7·8 »
Kohlensäure ...	1·79	1·2 »
	100·00	100·0 Vol.-Proc.

Mit Rücksicht auf die Entdeckung des Argons war es nun naheliegend, auch in diesem Gase auf die Anwesenheit von Argon zu prüfen, und so wurde zu diesem Behufe zunächst eine grössere Menge des Gases in der Damenschwimmschule in Vöslau gesammelt und ganz in derselben Weise gereinigt, wie dies bereits in einer früheren Abhandlung[2] geschildert wurde.

Auch die Abscheidung des Argons wurde mit dem in genannter Abhandlung beschriebenen Apparate vorgenommen,

[1] Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien, 1866, 54, II, 216.

[2] Monatshefte für Chemie 17, 604. Über den Nachweis von Argon in dem Gase einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien.

Digitized by Google

der auch bei dieser Untersuchung wieder vorzüglich functionirte. Allerdings wurde hiebei eine neue Erfahrung gemacht, nämlich die, dass es am besten ist, das von Sauerstoff und Kohlensäure befreite Gas continuirlich in einem schwachen Strom in den Apparat eintreten zu lassen, da unter diesen Umständen die Vereinigung des Stickstoffs mit dem Magnesium am besten vor sich geht. Auf diese Weise war es möglich, in etwa sechs Stunden 1600 cm^3 des Gases auf Argon aufzuarbeiten. Das so erhaltene Gas war so weit frei von Stickstoff und Wasserstoff, dass selbst ein tagelanges Durchschlagen des Funkens durch das Gemenge des Gases mit Sauerstoff, bei Gegenwart von Alkali, keine Änderung in dem Volumen hervorbrachte.

Bei zwei ausgeführten Analysen wurden für die vom Magnesium nicht aufgenommenen Gasmengen nachstehende Zahlen gefunden:

	I.	II.
Volumen des ursprünglichen Stickstoffs, vor der Absorption durch Magnesium:	1650 cm^3	1620 cm^3
Volumen des abgesaugten Gases (Wasserstoff, Spuren von Stickstoff, Argon.).	24·0	25·2
Volumen des gereinigten trockenen Gases (Argon)	21·3	22·4
Hieraus berechnet sich:		
Volumprocente des nicht absorbierten Gases (Argon), auf die ursprüngliche Menge Stickstoff bezogen	1·29	1·38
Volumprocente auf das ursprüngliche Quellengasvolum bezogen[1]	1·18	1·26

Das so erhaltene Argon wurde durch das glastechnische Institut von Goetze in Leipzig in Plücker'sche Röhren gefüllt.

Die spectralanalytische Untersuchung wurde von Regierungsrath Eder und Prof. Valenta vorgenommen und hiebei sehr reines Argon constatirt.

[1] Sämmtliche Volumina sind auf 0° Temperatur und 760 *mm* Barometerstand bezogen.

Digitized by Google

Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung

von

Georg Gregor.

Aus dem chemischen Universitätslaboratorium des Prof. R. Přibram in Czernowitz.

Eine der wichtigsten und fruchtbarsten analytischen Methoden der organischen Chemie, die in den letzten Jahren geschaffen wurden, ist unstreitig Zeisel's[1] Methoxylbestimmungsmethode.

Durch dieselbe wurden nicht nur Constitutionsprobleme gelöst, sondern sie verspricht auch für die Praxis werthvolle Anhaltspunkte zur Beurtheilung technisch wichtiger Producte zu bieten. In letzterer Hinsicht sei z. B. der Arbeiten von Benedikt und Grüssner[2] gedacht, welche die Methoxylbestimmungsmethode zur Erkennung und Werthbestimmung der ätherischen Öle mit Erfolg angewendet haben.

Sowie eine bestimmte analytische Methode eine häufige Benützung erfährt, kann es nicht ausbleiben, dass neue Erfahrungen zu Vorschlägen führen, die das ursprüngliche Verfahren modificiren. Wenn trotz sehr häufiger Benützung der Zeisel'schen Methode in Wissenschaft und Praxis bis heute nur unwesentliche Verbesserungen derselben veröffentlicht wurden, wie z. B. die von Benedikt angegebene Vereinfachung des Apparates oder der von Herzig[3] vorgeschlagene Zusatz von Essigsäureanhydrid zur benützten Jodwasserstoff-

[1] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1885, *6*, 989.

[2] Chemiker-Zeitung, 1889, 53, 872.

[3] Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1888, *9*, 543.

Digitized by Google

säure, so ist damit documentirt, welchen hohen Grad der Vollkommenheit die ursprüngliche Fassung der Methode vom Autor selbst erhielt.

Nichtsdestoweniger scheint es mir nöthig, einige Variationen des Bestimmungsverfahrens näher zu besprechen, die eine leichte und raschere Ausführung ermöglichen und damit einer ausgedehnteren Anwendung dieser Methode auch für technische Zwecke den Weg ebnen.

In erster Linie lässt sich die umständliche gewichtsanalytische Bestimmung des Jodsilbers leicht ersetzen durch die ebenso exacte, aber ungleich schneller ausführbare Volhard'sche Methode. Weiters wäre zu untersuchen, ob nicht etwa die zumeist auftretende Reduction des Silbernitrates vermieden werden kann, welche sich durch einen schwarzen Anflug an dem Glasrohr, welches in das erste, Silbernitratlösung enthaltende Kölbchen eintaucht, bemerkbar macht; endlich war zu erwägen, ob nicht das allerdings nur in wenigen Fällen beobachtete Hineingelangen von Jodwasserstoff in die vorgelegte Silbernitratlösung bei Ersetzung des amorphen Phosphors durch eine andere Substanz beseitigt werden könnte.

Was zunächst die Abscheidung des Jodsilbers aus der alkoholischen Silbernitratlösung anlangt, so hat schon Zeisel darauf hingewiesen, dass das entstandene Silberjodid etwas Silbernitrat mitreisst, so dass der Niederschlag aus einer Verbindung von Silberjodid und Silbernitrat besteht, anderseits, dass die concentrirten Silbernitratlösungen Spuren von Silberjodid in Lösung halten. Alle diese Umstände veranlassten Zeisel, den Niederschlag und die Lösung separat zu behandeln. Dem ersteren wurde durch Schütteln mit Wasser das Silbernitrat entzogen; die Lösung nach entsprechender Verdünnung mit Wasser, Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure durch Abdampfen vom Alkohol befreit.

Ich dachte in erster Linie daran, diese umständliche und zeitraubende Behandlung des Jodsilbers zu umgehen.

Die Unlöslichkeit desselben in verdünntem Ammoniak, sowie die Möglichkeit, die Mitfällung von Silbernitrat gleichzeitig mit dem Silberjodid zu verhindern, legte den Gedanken

Digitized by Google

nahe, statt neutraler Silbernitratlösung eine alkoholische ammoniakalische Silberlösung zu verwenden. Ein bezüglicher Vorversuch lehrte jedoch, dass die Zerlegung des Alkyljodids durch die ammoniakalische Silbernitratlösung bedeutend langsamer vor sich geht, als durch die neutrale. Ich habe in Folge dessen gerade den entgegengesetzten Weg eingeschlagen, indem ich eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung vorlegte. Es zeigte sich dabei, dass das Alkyljodid rascher zerlegt werde und dass das abgeschiedene Silberjodid zwar noch Spuren von Silbernitrat bei seiner Abscheidung mitreisse, die aber leicht bei Wasserbehandlung entzogen werden. Wie meine im Folgenden mitgetheilten Beleganalysen zeigen, ist, woferne man eine mit Salpetersäure angesäuerte Silbernitratlösung verwendet, die umständliche Behandlung des Jodsilbers nach Zeisel nicht mehr nöthig.

Der zweite unliebsame Punkt der Zeisel'schen Methoxylbestimmungsmethode ist die Reduction des Silbernitrates in dem in die alkoholische Silbernitratlösung des ersten Kölbchens eintauchenden Rohre. Diese Reduction rührt, wie ich mich durch einen Separatversuch überzeugt habe, von dem amorphen Phosphor her, mit welchem Zeisel den Geissler'schen Kaliapparat in wässeriger Suspension behufs Zurückhaltung von Jod und mitgerissener Jodwasserstoffsäure füllen lässt. Dass der amorphe Phosphor nicht die geeigneteste Substanz für den Zweck der Methoxylbestimmung ist, obzwar Zeisel seine Function für vorzüglich erklärt, geht ferner aus dem bereits erwähnten Umstande hervor, dass es die Jodwasserstoffsäure nicht zu binden vermag; ich glaubte daher die Füllung des Geissler'schen Apparates mit einer anderen Substanz vornehmen zu sollen. Über Anrathen des Herrn C. Glücksmann verwendete ich eine kaliumcarbonathältige arsenige Säurelösung, und zwar je 1 Theil Kaliumcarbonat und arsenige Säure auf 10 Theile Wasser.

Die arsenige Säure bindet sofort etwa mitgerissenes Jod, indem sie bekanntlich zu Arsensäure oxydirt wird, während das überschüssige Kaliumcarbonat die Jodwasserstoffsäure ebenfalls unter Freiwerden von Kohlensäure, die selbstredend nicht störend wirkt, bindet.

Digitized by Google

Unter diesen Umständen findet im Vorlegegefässe, respective im Rohre, welches in die Silbernitratlösung des ersten Kölbchens eintaucht, absolut keine Reduction von Silbernitrat statt.

Man muss allerdings nach jedem Versuche den Geissler'schen Apparat füllen, weil daselbst Abscheidung eines krystallinischen weissen Pulvers, arsenige Säure erfolgt, welche den Apparat verstopfen könnte. Bei Benützung des in Wasser suspendirten amorphen Phosphors ist es bekanntlich nicht nothwendig. Diese kleine Mühe wird aber reichlich aufgewogen durch den sonst ganz glatten Verlauf der Reactionen.

Zeisel gibt zur Bereitung seiner Silbernitratlösung die Vorschrift an, je 2 Theile des geschmolzenen Salzes in je 5 Theilen Wasser zu lösen und zu dieser nöthigenfalls filtrirten Lösung je 45 cm^3 käuflichen absoluten Alkohols zuzumischen.

Ich habe, um die Rechnung bei Anwendung der Volhard'schen Titrationsmethode einfacher zu gestalten, eine alkoholische $^1/_{10}$ Normal-Silbernitratlösung verwendet, und zwar 17 g krystallisirtes reines Silbernitrat, in 30 cm^3 Wasser gelöst und diese Lösung zu einem Liter mit käuflichem absoluten Alkohol verdünnt. Diese Lösung wurde mit einer $^1/_{10}$ Normal-Rhodankaliumlösung gestellt.

Für die gewöhnlichen Analysen genügt es unter diesen Verhältnissen in das erste Kölbchen 50 cm^3, in das zweite Kölbchen 25 cm^3 meiner Silbernitratlösung nach Ansäuerung mit einigen Tropfen salpetrigsäurefreier Salpetersäure zu verwenden.

Nach Beendigung der Reaction — die sonstigen Verhältnisse wurden ganz im Sinne Zeisel's eingehalten — giesst man die über dem Silberjodid stehende klare Flüssigkeit in einen $^1/_4$ l-Messkolben ab. Das im ersten Kölbchen befindliche Jodsilber wird von dem eventuell anhaftenden Silbernitrat durch wiederholte Behandlung mit kaltem destillirten Wasser, Absitzenlassen und Abgiessen des Wassers befreit und in den $^1/_4$ l-Messkolben gespült. Die im zweiten Kölbchen befindliche Silbernitratlösung wird mit Wasser verdünnt und ebenfalls quantitativ in den $^1/_4$ l-Kolben gebracht und der Inhalt des letzteren genau bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt.

Digitized by Google

Substanz	Provenienz	Theorie erfordert an Alkoxyl %	Gewichtsanalytisch nach Zeisel: Substanzmenge	Abgeschiedene Jodsilbermenge	% an Alkoxyl	Titrimetrisch nach Volhard: Substanzmenge	50 cm^3 des Filtrates verbrauchten an 1/10 Normal-Rhodankalilösung	% an Alkoxyl
Resacetophenonmonoäthyläther $C_8H_7O_2-(OC_2H_5)$	Selbst dargestellt	25% OC_2H_5	0·2165 g	0·284 g	25·11% OC_2H_5	0·186 g	12·95 cm^3	24·79% OC_2H_5
Resacetophenonmonomethyläther $C_8H_7O_2-(OCH_3)$	Selbst dargestellt	18·67% OCH_3	0·2515	0·36	18·87% OCH_3	0·25	12	18·60% OCH_3
Monoäthyl-β-Resorcylsäure $C_7H_5O_3-(OC_2H_5)$	Selbst dargestellt	24·72% OC_2H_5	0·21	0·271	24·70% OC_2H_5	0·263	12·1	24·80% OC_2H_5
Resacetophenondiäthyläther $C_8H_6O(OC_2H_5)_2$	Selbst dargestellt	43·26 »	0·2595	0·581	42·85 »	0·229	10·65	42·73 »
Dioxäthylbenzoylameisensäure $C_8H_4O_3(OC_2H_5)_2$	Selbst dargestellt	37·81 »	0·2734	0·538	37·67 »	0·2125	11·45	37·58 »
Phenacetin $C_8H_8NO(OC_2H_5)$	Handelsproduct	25·13 »	0·3445	0·4500	25·01 »	0·3445	11·15	25·14 »

Digitized by Google

Hierauf wurde kräftig umgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss abfiltrirt.

Zur Titrirung wurden je 50 oder 100 cm^3 des Filtrates nach entsprechendem Ansäuern mit salpetrigsäurefreier Salpetersäure und Zusatz von Ferrisulfatlösung verwendet.

Die ganze Operation ist im Allgemeinen auf diese Art in zwei Stunden beendet, während bei der gewichtsanalytischen Methode nach Zeisel die Operation sich auf viele Stunden erstreckt.

Inwieweit alle die vorskizzirten Modificationen zu exacten Resultaten führen, beweist die tabellarische Zusammenstellung auf S. 144.

Wie aus dieser Tabelle zu entnehmen ist, stimmen die nach Volhard titrimetrisch gefundenen Zahlen mit denen nach der Gewichtsanalyse Zeisel's erhaltenen gut überein.

Während die Substituirung der Gewichtsanalyse durch die titrimetrische Bestimmungsmethode in erster Reihe wohl nur von praktischem Interesse und daher bei technischen Untersuchungen willkommen sein dürfte, glaube ich in den beiden Vorschlägen — die alkoholische Silbernitratlösung mit Salpetersäure anzusäuern und den Geissler'schen Apparat mit kaliumcarbonathältiger arseniger Säurelösung zu füllen — die Zeisel'sche Methoxylbestimmungsmethode auch in Bezug auf die Schärfe der Ausführung gefördert zu haben.

Digitized by Google

Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(III. Mittheilung)

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 2 Tafeln.)

In unseren früheren Abhandlungen[1] haben wir gezeigt, dass sich die durch die Variation der Concentration bedingte Änderung der specifischen Drehung nicht immer durch einheitliche Linien darstellen lässt, wie dies bisher vielfach angenommen wurde. Wir haben insbesondere nachgewiesen, dass man selbst in scheinbar einfachen Fällen bei der graphischen Darstellung des optischen Verhaltens der activen Lösungen nicht einen Schritt über die wirkliche Beobachtung hinausgehen darf, da oft plötzlich Knicke (Zustandsänderungen der Lösung) dort auftreten, wo man sie von vornherein gar nicht erwartet hätte. Auf Grund von unvollständigen Beobachtungsreihen kann man zu graphischen Constructionen gelangen, die einen einheitlichen, isallaktischen Verlauf der Drehungslinie vortäuschen, während in der That, wie wir nachgewiesen haben, in den Lösungen selbst bei grösserer Concentration, wo die Annahme einer Dissociation ausgeschlossen ist, Zustandsänderungen vorkommen, die den einheitlichen Verlauf der Erscheinungen stören und deutlich zu erkennen geben, dass die active Substanz bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen verschiedenen Gesetzen gehorcht.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII (1897), 303 ff. und 510 ff.

Digitized by Google

Ein weiteres Beispiel zur Demonstration des Auftretens solcher pseudoisallaktischer Drehungslinien, wie wir sie nannten, bildet die Weinsäure; die Darlegung ihres Verhaltens soll den Gegenstand der nachfolgenden Erörterungen bilden.

Es mag vielleicht befremdlich erscheinen, dass wir gerade die Weinsäure, über deren Lösungen schon so vielfache Beobachtungen vorliegen, neuerlich der Betrachtung unterziehen; es lag uns aber daran, zu erforschen, ob auch bei diesem typischen Beispiel optischer Activität der von uns behauptete Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem optischen Drehungsvermögen nachweisbar sei. Zudem erheischten die widersprechenden Angaben, die sich in der Literatur über das Verhalten der Weinsäure vorfinden, eine Revision; stammen doch manche derselben aus älterer Zeit, wo man nur über unvollkommene Instrumente verfügte und nicht im Stande war, den Resultaten solche Schärfe zu verleihen, wie dies mit den jetzt so erheblich verbesserten Apparaten möglich ist.

Die zu den nachstehend beschriebenen Versuchen verwendete Säure wurde durch mehrmalige Umkrystallisation des Handelspräparates erhalten. Die gewonnenen Krystalle wurden gepulvert, bei 100° C. bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; ihr Aschengehalt war sehr gering, unter $0{\cdot}01\,^0/_{00}$.

Versuche mit wässerigen Weinsäurelösungen.

A. Volumetrische Untersuchungen.

Zum Nachweise einer etwaigen Volumänderung der Lösung der Weinsäure in Wasser ist die Kenntniss des specifischen Gewichtes der Säure nöthig. Bisher liegen unseres Wissens darüber mehrere, aber nicht ganz übereinstimmende Angaben vor. Pasteur fand für die Säure die Grösse 1·75[1] (Angabe der Temperatur fehlt). H. Schiff[1] berechnete aus dem Verlaufe der die Änderung des specifischen Gewichtes der Lösung mit dem Procentgehalte versinnlichenden Curve die Grösse $s_{15°/15°} = 1{\cdot}764$. Perkin[2] fand $s_{7°/4°} = 1{\cdot}7594$. Unsere Unter-

[1] Annalen der Chemie, *113*, 189.

[2] Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, *13*, 157.

Digitized by Google

suchung, mittelst des Pyknometers mit Xylol vom Siedepunkte 134—135° (gew. Druck) und dem specifischen Gewichte $s_{20°/20°} = 0·8638$ ausgeführt, ergab den Werth $s_{20°/4°} = 1·7598$, eine Grösse, die mit der Perkin'schen Zahl insoferne sehr gut übereinstimmt, als der Ausdehnungscoëfficient der festen Körper für das geringe Temperaturintervall jedenfalls unbedeutend ist.

Die ermittelten Constanten waren:

Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Xylols bei 20° C. ..... 23·9597
Gewicht der angewandten krystallisirten Weinsäure ..... 10·4723
Gewicht der nöthigen Menge Xylols zur Anfüllung des Pyknometers nach Beschickung desselben mit Weinsäure ..... 5·1496

Bezüglich der Details der Bestimmung verweisen wir auf unsere früheren Mittheilungen. Es ist selbstverständlich, dass wir uns im Vorversuche vorerst überzeugten, dass die Weinsäure in Xylol so gut wie unlöslich ist.

In der nachstehenden Tabelle sind unsere volumetrischen Bestimmungen in der Art angeführt, wie wir dies in unserer letzten Mittheilung thaten. Die Wägungen sind auf luftleeren Raum reducirt.

Tabelle I.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$ C.	berechnet für $s_{20°/4°}$ unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
49·946	1·26553	1·27339	100·62
44·330	1·23119	1·23542	100·34
35·751	1·18023	1·18110	100·07
33·847	1·16885	1·16970	100·07
30·161	1·14860	1·14830	99·97
20·698	1·09780	1·09662	99·89
19·186	1·08991	1·08881	99·90
18·186	1·08510	1·08370	99·87
16·063	1·07469	1·07298	99·84
10·887	1·04905	1·04777	99·88
6·2049	1·02687	1·02593	99·91
5·0894	1·02150	1·02092	99·94
4·0098	1·01645	1·01602	99·96
2·0084	1·00741	1·00717	99·98
1·2391	1·00382	1·00378	99·99
1·0140	1·00277	1·00280	100·00
0·7171	1·00153	1·00154	100·01
0·2091	0·99919	1·99932	100·00

Digitized by Google

Wie aus der vorstehenden Tabelle zu ersehen ist, findet in concentrirten Weinsäurelösungen eine Dilatation statt, deren Grösse mit dem Procentgehalte zunimmt; in verdünnten Lösungen steigt dieselbe mit der Verdünnung. Lösungen von mittlerer Concentration weisen eine Contraction auf, und zwar liegt das Maximum derselben bei 16%; ganz genau lässt sich der Punkt des Maximums experimentell nicht fassen, wie wir dies auch bei Nicotinlösungen constatiren mussten.

Zweifellos weist demnach die Weinsäure im Verlaufe der Concentrationsänderung ihrer wässerigen Lösungen eine Zustandsänderung auf, und wir mussten vermuthen, dass sich eine solche auch in ihrem polarimetrischen Verhalten ausprägen wird. Der Versuch bestätigte unsere Voraussetzung.

B. Polarimetrische Untersuchungen.

In Tabelle II sind unsere bezüglichen Untersuchungen zusammengestellt. Erwähnt sei nur, dass Lösungen unter 20% (incl.) so klar waren, dass keine Filtration derselben nöthig erschien. Concentrirtere Lösungen zeigten leichte Trübungen und erheischten deshalb eine grössere Anzahl von Beobachtungen. Wir haben anfangs von einer Filtration abgesehen; indess zeigte sich, dass eine solche bei Anwendung des sogenannten Rapidfilters von Dreverhof, welches ein sehr rasches Durchfliessen gestattet, den polarimetrischen Werth nicht beeinträchtigt. Bei sehr verdünnten Lösungen wurde das Mittel aus 12—16 Beobachtungen angeführt. Bezüglich der Genauigkeit unserer Zahlen sei hingewiesen auf das bei den Rubidiumtartratlösungen Gesagte. Die Temperatur 20° C. wurde genau eingehalten. Sehr verdünnte Lösungen wurden in Röhren von 0·5 *m* Länge beobachtet, solche von mittlerer Concentration in Röhren von 0·3 und 0·2 *m*, die concentrirtesten in Röhren von 0·1 *m* Länge. Die Rohrlängen wurden durch Messung controlirt.

Digitized by Google

Tabelle II.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht $\frac{20°}{4°}$ C.	Concentration $\frac{20°}{4°}$ C.	$\alpha_D^{20°}$ für 10 *m*	$[\alpha]_D^{20°}$
49·946	1·26553	63·158	465·7	7·37
44·330	1·23119	54·579	452·6	8·29
35·751	1·18023	42·194	410·0	9·72
33·847	1·16885	39·562	394·5	9·97
30·161	1·14860	34·643	363·2	10·48
20·698	1·09780	22·723	269·65	11·87
19·186	1·08991	20·910	251·80	12·04
18·186	1·08510	19·734	239·93	12·15
16·063	1·07469	17·263	214·70	12·44
10·887	1·04905	11·421	150·60	13·19
6·2049	1·02687	6·3716	88·60	13·91
5·0894	1·02150	5·1988	73·10	14·06
4·0098	1·01645	4·0758	58·50	14·35
2·0084	1·00741	2·0233	30·30	14·98
1·2391	1·00382	1·2438	18·98	15·26
1·0140	1·00277	1·0168	15·70	15·44
0·7171	1·00153	0·7182	11·44	15·93
0·2091	0·99919	0·2089	3·52	16·85

Aus den angeführten Zahlen geht hervor, dass die specifische Drehung der Weinsäure von den concentrirtesten Lösungen (50%) bis zu grosser Verdünnung (0·2%) sich immerfort vermehrt, jedoch erfolgt diese Vermehrung nicht ganz gleichmässig; die Drehungslinie, durch welche der Verlauf der Änderung dargestellt wird (vergl. die beiden Tafeln am Schlusse der Abhandlung), zeigt keine einheitliche Form, sie setzt sich vielmehr aus fünf Geraden zusammen, welche Schnittpunkte aufweisen. Wollte man die vorhandenen Knicke durch Abrundung ausgleichen, um zu einer einheitlichen Curve zu gelangen, dann müsste man den Thatsachen Zwang anthun. Wir haben keinen Grund, in die durch sorgfältigste und wiederholte Untersuchung gewonnenen Resultate Zweifel zu setzen, und es ist somit nicht zulässig, die Abweichung von einem einheitlich-regelmässigen Verlauf ohne Weiteres als

Digitized by Google

Versuchsfehler zu betrachten und zu vernachlässigen, nur um zu einer schönen, gleichmässigen Linie zu gelangen. Es geben uns vielmehr diese Abweichungen Andeutungen über Vorgänge, die bei einzelnen Concentrationen in der Lösung sich vollziehen und denen man bisher nicht die gebührende Beachtung geschenkt hat. Der Fall ist übrigens bei der Weinsäure nicht vereinzelt, denn wir konnten auch beim Nicotin und Rubidiumtartrat auf den nicht einheitlichen (pseudoisallaktischen) Verlauf der Drehungslinie hinweisen, und neuerlich haben wir, worauf wir in der nächsten Abhandlung zurückkommen werden, bei dem Kaliumtartrat eine ebenso sprungweise Änderung des Drehungsvermögens constatiren können, der zufolge die graphische Construction zu einer aus vier Theilen bestehenden Linie führt, welche durch Knicke deutlich zu unterscheiden sind.

C. Discussion der Resultate.

Arndtsen[1] hat auf Grundlage der Untersuchung von sechs Weinsäurelösungen, welche innerhalb der Concentrationen von 5—50% sich bewegten, eine Formel berechnet, welche die Änderung des Drehungsvermögens für Natriumlicht zum Ausdruck bringen soll. Dieser Formel:

$$[\alpha]_D^{22-25^\circ} = +1{\cdot}95+0{\cdot}1303\,q$$

zufolge müsste sich das specifische Drehungsvermögen proportional mit dem Procentgehalt ändern. Auch die Untersuchungen von Hesse,[2] welche sich auf Lösungen vom Procentgehalt 5—15 erstrecken, sowie die Arbeiten von Thomsen,[3] welche Lösungen von 20—50% betreffen, führten zu dem Resultate, dass die Drehungslinie linear verlaufe. Darnach konnte man glauben, dass die Formel von Arndtsen für alle Concentrationen Geltung habe und das Verhalten der Weinsäure in hinreichender Weise zum Ausdruck bringe. Spätere Unter-

[1] Ann. de chimie, III S., *54*, 409 u. ff.

[2] Annalen der Chemie, *176*, S. 120.

[3] Journal für prakt. Chemie, 1885, N. F. 32, S. 216.

Digitized by Google

suchungen von R. Přibram[1] an sehr verdünnten Lösungen (0·3—5%) haben jedoch gelehrt, dass in diesem Intervall die specifische Drehung in höherem Grade mit der Abnahme des Procentgehaltes zunimmt, als die Arndtsen'sche Formel erwarten liess. Anderseits war aber v. Sonnenthal[2] bei Untersuchung einer 0·2procentigen Lösung zu einem Werthe für die specifische Drehung gelangt, der mit dem aus der genannten Formel berechneten, bis auf die zweite Decimale übereinstimmte. Dieser Widerspruch mit den Untersuchungen von Přibram blieb bisher unaufgeklärt, und so ist es begreiflich, dass die alte Formel von Arndtsen, die auch durch die Resultate der Arbeiten von Hesse und Thomsen im Wesen gestützt schien, in die neuesten Specialwerke von Bischoff[3] und Landolt[4] Aufnahme fand.

Aus den im Vorangehenden ausgeführten Bestimmungen der specifischen Gewichte wässeriger Weinsäurelösungen geht nun hervor, dass ungefähr bei einer Lösung von 16% Weinsäuregehalt das Maximum der Volumcontraction erreicht wird. Ist nun unsere durch die bisherigen Beobachtungen gestützte Hypothese über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen richtig, dann können die unterhalb und oberhalb 16% ermittelten Werthe für die specifische Drehung unmöglich in eine Gerade fallen. Dadurch wird die Richtigkeit der Beobachtungen von Hesse einerseits und Thomsen anderseits zunächst nicht tangirt, denn diese Beobachtungen erstrecken sich auf Lösungen, deren Concentration in beiden Fällen ausserhalb des kritischen Procentgehaltes liegen. Die Berechtigung der Formel von Arndtsen kann nach diesen Erwägungen jedoch nicht mehr zugegeben werden.

Dass Arndtsen die Mängel seiner Formel nicht erkannte, kann nicht überraschen. Er begnügte sich mit der Untersuchung von sechs Lösungen, deren Concentrationen ziemlich weit auseinanderliegen, zudem fallen seine Versuche in eine

[1] Ber. der deutschen chem. Gesellsch., *20* (1840 u. ff.).

[2] Monatshefte für Chemie, 1891, *12*, 606.

[3] Handbuch der Stereochemie, 1894, S. 228.

[4] Das optische Drehungsvermögen, II. Aufl., 1898, S. 491.

Digitized by Google

relativ frühe Zeit (1858), in eine Zeit, wo nur sehr mangelhaft construirte Polarisationsapparate zu Gebote standen; die mit denselben gewonnenen Zahlen können deshalb keinen Anspruch auf Unumstösslichkeit erheben. In der That differiren auch die von ihm beobachteten und berechneten Werthe bis zu 3%, eine Differenz, welche im Hinblick auf die gegenwärtig erreichbare Genauigkeit wohl nicht unter die zulässigen Versuchsfehler gerechnet werden kann. Gegen die Verlässlichkeit seiner Versuchsergebnisse spricht aber auch ein anderer wichtiger Umstand. Arndtsen stellte seine Beobachtungen nicht bei einer und derselben Temperatur an, sondern, wie er selbst zugibt, schwankte bei seinen Versuchen die Temperatur in den Grenzen 22·7—25° C. Nun haben Krecke und Thomsen übereinstimmend nachgewiesen, dass der Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen sich gerade bei der Weinsäure in erheblicher Weise geltend macht. So fand z. B. Thomsen für eine 20procentige Weinsäurelösung bei 20° C. $[\alpha] = 11{\cdot}99°$, bei 30° $[\alpha] = 12{\cdot}95°$, so dass im Hinblick auf die Temperaturschwankungen bei den Versuchen von Arndtsen die Fehler jedenfalls schon in die erste Decimale der specifischen Drehung fallen mussten.

Auffallend blieb nur die grosse Übereinstimmung der von Sonnenthal für die 0·2% Weinsäure haltende Lösung gefundenen Zahl mit dem aus der Formel von Arndtsen berechneten Werth. Allerdings handelte es sich dabei um eine Lösung von ausserordentlich grosser Verdünnung, bei deren Untersuchung ein Fehler bloss einer Einheit der zweiten Decimale des beobachteten Drehungswinkels schon ins Gewicht fallen musste und den richtigen Werth auch so verschieben konnte, dass das Resultat zufällig mit der Rechnung in Übereinstimmung kam. Immerhin musste der Widerspruch mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Přibram aufgeklärt werden, und wir haben uns deshalb entschlossen, vor Allem die verdünnteren Lösungen einer neuerlichen Prüfung zu unterziehen. Selbstverständlich wurde dabei mit minutiöser Sorgfalt vorgegangen. Welche Genauigkeit unser mit dreitheiligem Gesichtsfelde versehener Apparat zulässt, wurde bereits in unserer letzten Mittheilung ziffergemäss erhärtet.

Digitized by Google

Grosse Beachtung wurde der Lichtquelle[1] geschenkt, vor jeder Beobachtung eine Nullpunktsbestimmung mit einem mit Wasser gefüllten Rohr gemacht, die Temperatur genau constant gehalten. Da ferner ein häufiger Wechsel der Intensität des Lichteindruckes, wie er durch rasches Aufeinanderfolgen von Einschaltung und Ablesung der Scala bedingt ist, ein fortwährendes Accomodiren der Augen zur Folge hat und dieses leicht zu einer Ermüdung führt, welche die Schärfe der Beobachtung erschwert, so hat in dem verdunkelten Zimmer unter Vermeidung jeglichen fremden Lichtes immer der Eine von uns nur die Einstellung auf gleichen Schatten durchgeführt, während der Andere die Ablesung der mit gedeckten Glühlämpchen beleuchteten Scala vornahm. So wurden also unter Benützung vielfältiger Erfahrung die weitgehendsten Vorsichtsmassregeln beachtet, um das Resultat so sicher als dies gegenwärtig überhaupt möglich ist, zu gestalten. Dabei gingen wir bis zu Lösungen von 0·2% Weinsäure herab und benützten ein Beobachtungsrohr von 0·5 *m* Länge.[2]

In Bezug auf die mit unserem Apparate erreichbare Genauigkeit können wir im Allgemeinen auf die bei Besprechung des Rubidiumtartrates gegebenen Daten verweisen. Da es sich aber hier bei der Besprechung einer so sehr verdünnten Lösung (0·2%) um eine sehr subtile Frage handelt, so halten wir es nicht für überflüssig, die einzelnen bei der Untersuchung gerade dieser Lösung erhaltenen Beobachtungsresultate mitzutheilen, um so den Leser in den Stand zu setzen, sich über die Zulässigkeit unserer Schlussfolgerungen ein selbständiges Urtheil zu bilden.

---

[1] Přibram'sche Natriumlampe.

[2] Sonnenthal benützte zu seinem Versuche ein Rohr von nur 0·3 *m* Länge.

Digitized by Google

Zeit	Halbkreis	leeres Rohr		volles Rohr		Differenz		Drehungswinkel im Mittel
		rechts	links	rechts	links	rechts	links	
Frisch dargestellt	I	179·915	359·781	179·751	359·617	0·164	0·164	0·1765
		900	766	736	602	0·164	0·164	
		897	762	735	600	0·162	0 162	
		915	780	733	598	0·182	0·182	
		913	776	720	586	0·193	0·190	
		904	768	729	594	0·175	0·174	
	II	359·906	179·769	359·736	179·601	0·170	0·168	
		904	769	725	591	0·179	0·178	
		912	778	723	589	0·189	0·189	
		912	778	728	594	0·184	0·184	
		911	778	735	601	0·176	0·177	
		910	775	727	592	0·183	0·183	
Nach 24 Stunden	I	179·906	359·771	179·729	359·593	0·177	0·178	0·1762
		904	769	730	594	0·174	0·175	
	II	359·906	179·773	359·730	179·596	0·176	0·177	
		906	773	730	597	0·176	0·176	

Die aus den ermittelten Zahlen berechnete specifische Drehung beträgt also für 0·2% 16·85°. Přibram fand für eine Lösung von 0·3% 16·284°, während Sonnenthal für eine 0·2procentige Lösung den Werth $[\alpha]^{20°} = 14·95°$ angibt, eine Zahl, die somit entschieden zu niedrig gegriffen ist, denn selbst der kleinste von uns direct beobachtete Winkel führt zu einem höheren Werth.

Die Übereinstimmung der aus den beiden Versuchsreihen gewonnenen Resultate erstreckt sich, wie man sieht, sogar noch auf die dritte Decimale des beobachteten Winkels, eine Genauigkeit, welche mit älteren Instrumenten nicht erreicht worden ist. Die zufällige Übereinstimmung der Sonnenthal'schen Zahl mit der aus der Formel von Arndtsen berechneten kann deshalb nicht als massgebend erachtet werden und bietet keine Stütze für die erwähnte Formel, und zwar umso weniger, als, wie wir später zeigen werden, auch für die übrigen verdünnten Lösungen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen

Digitized by Google

der früheren polarimetrischen Untersuchungen von Přibram (l. c.) durchwegs höhere Werthe gefunden wurden, als die Arndtsen'sche Formel verlangt.

Für die verdünnten Lösungen hat somit die Arndtsen'sche Formel keine genügende Grundlage geboten, und es erübrigt, zunächst zu erforschen, inwieweit die Hesse'schen Untersuchungen, welche sich auf Lösungen von 5—15% Weinsäure beziehen, Giltigkeit haben und ob die von diesem Forscher gegebene Formel etwa das Verhalten der verdünnten Lösung mitumfasst.

Nach Hesse wird die Änderung der Drehung für das Intervall der Concentration von 5—15% durch eine Gerade ausgedrückt. Unsere für den Procentgehalt 16, 10 und 6 ermittelten Werthe fallen ebenfalls in eine Gerade, indess liegen sie sämmtlich um circa 0·2—0·3° der specifischen Drehung niedriger, als die von Landolt[1] aus den Beobachtungen von Hesse für 20° C. berechnete Formel:

$$[\alpha]_D^{20} = 15{\cdot}11 - 0{\cdot}14\,c$$

verlangt.

Um nun über die Art der in verdünnteren Lösungen stattfindenden Abweichung von dem Verlaufe der für das Intervall 5—15% geltenden Geraden Klarheit zu gewinnen, haben wir Lösungen vom Procentgehalte circa 4, 2, 1 und 0·7 untersucht. Trägt man die betreffenden Zahlen sammt den zugehörigen specifischen Drehungen in ein Coordinatennetz ein und verbindet die erhaltenen Punkte durch eine Linie, so erhält man zunächst eine gleichmässig verlaufende Curve. Wir haben aus den vorerwähnten vier Punkten mit Zuziehung der Werthe für die 0·2%-Lösung die Gleichung einer Curve zweiten Grades zu berechnen versucht, überzeugten uns aber bald, dass die zur Rechnung nicht herangezogenen, direct beobachteten Werthe sich nicht in die berechnete Linie einfügten, sondern so weit ausserhalb derselben lagen, dass die Differenz durch etwaige Versuchsfehler nicht erklärt werden konnte. Da somit die Rechnung zu keinem befriedigenden Ergebnisse führte, haben wir es vorgezogen, durch directe

[1] Optisches Drehungsvermögen, 1898, S. 491.

Digitized by Google

Beobachtung noch weitere Punkte festzustellen, um so ein richtiges Bild der beobachteten Erscheinungen zu gewinnen. Wir waren dazu umsomehr gedrängt, als die für die drei verdünntesten Lösungen (nämlich die 0·2, 0·7 und 1·0% Lösung) festgestellten Punkte in eine Gerade fielen, was der Vermuthung Raum gab, dass sich vielleicht die anschliessenden Lösungen von 1—6%, von welchen wir bisher nur eine einzige Lösung (4%) kannten, abermals in eine Gerade einfügen könnten. Deshalb haben wir nachträglich eine 1·2- und 5procentige Lösung dargestellt und untersucht und unsere Voraussetzung vollkommen bestätigt gefunden, indem nun deutlich zwei Gerade hervortraten, die sich in einem Punkte schneiden. Man sieht daraus, wie gerechtfertigt unsere Bedenken gegen graphische oder auf dem Wege der Rechnung gefundene Interpolation sind und wie nothwendig es ist, bei der Darlegung der Veränderungen, die sich in Lösungen vollziehen, den Boden des Experimentes nicht zu verlassen. Es ergeben sich somit für das Intervall von 16—0·2% drei Gerade, welche ebenso viel Zustandsänderungen entsprechen dürften und in ihrem Verlaufe nicht unerheblich von einander abweichen, was durch entsprechende Knicke gekennzeichnet wird.

Nachdem wir so gefunden hatten, dass die bisherigen Angaben über die Änderung des Drehungsvermögens der Weinsäure nicht zutreffen, soweit dabei Lösungen von 16% bis zur äussersten Verdünnung in Betracht kommen, war es geboten, auch das Verhalten in concentrirteren Lösungen einem neuerlichen Studium zu unterziehen. Von einschlägigen Untersuchungen sind wohl, da nach dem früher Gesagten von den Angaben von Arndtsen ganz abgesehen werden durfte, nur die Untersuchungen von Thomsen in Betracht zu ziehen. Wir haben vor Allem Lösungen von 20 und 50%, also Thomsen's extremsten Werth, einer Nachprüfung unterzogen und sind dabei zu Resultaten gelangt, die mit den Thomsen'schen Zahlen vortrefflich übereinstimmen. Da auch seine Werthe für 30 und 40% sich der von ihm berechneten Formel für eine gerade Linie ziemlich gut anschmiegen, so könnte man versucht sein, einen isallaktischen Verlauf für das ganze Intervall (20—50%) anzunehmen. Auch wir waren anfangs dieser

Digitized by Google

Ansicht, da wir ja keine Ursache hatten, in die weiteren Zahlen Thomsen's Zweifel zu setzen. Dennoch haben wir der Vollständigkeit halber es für wünschenswerth erachtet, durch eigene weitere Beobachtungen die Reihe zu vervollständigen, und waren überrascht, auf Grund derselben in den concentrirten Lösungen noch eine Zustandsänderung constatiren zu können. Dass dies Thomsen entgangen ist, kann aber nicht auffallen, denn die Abweichung ist eine relativ kleine, der Winkel, den die beiden Linien bilden, ein sehr stumpfer, und der Knick fällt in eine Concentration, die von Thomsen gar nicht untersucht wurde. Dass somit seine ober- und unterhalb dieses Knickes liegenden Punkte mit seiner Formel gut übereinstimmen, ist begreiflich; bei circa 36% der Lösung, die wir als nahe dem Knicke untersuchten, ist die Abweichung von dem nach Thomsen berechneten Werth aber bereits so gross, dass sie nicht mehr unter die unvermeidlichen Versuchsfehler fällt. Es berechnet sich nämlich nach der Thomsen'schen Gleichung:

$$[\alpha]_D^{20} = 15 \cdot 05 - 0 \cdot 1535\, p$$

für unsere Lösungen:

Procentgehalt	Specifische Drehung		Differenz
	berechnet nach Thomsen	beobachtet	
49·946	7·38	7·37	—0·01
44·330	8·25	8·29	+0·04
35·751	9·56	9·72	+0·16
33·847	9·85	9·97	+0·12
30·161	10·42	10·48	+0·06
20·698	11·87	11·87	0·00
19·186	12·11	12·04	—0·07
18·186	12·26	12·16	—0·10
16·063	12·58	12·44	—0·14

Überblicken wir das Verhalten der Weinsäurelösungen zwischen den Procentgehalten 0·2—50, so ergibt sich nach

Digitized by Google

dem Dargelegten, dass von einem isallaktischen Verlauf der Drehungslinie, wie er nach den Formeln von Arndtsen, Hesse, Landolt und Thomsen angenommen werden könnte, keine Rede sein kann, dass vielmehr in den Lösungen der Weinsäure sich fünfmal Zustandsänderungen nachweisen lassen, die Abweichungen von der für gewisse Concentrationen eingehaltenen Richtung der Drehungslinie zur Folge haben und sich durch deutliche Knicke in derselben zu erkennen geben. Besonders eigenthümlich ist aber das Verhalten jener Lösungen, deren Concentrationsgrad dem Maximum der Contraction der Lösung entspricht oder demselben nahe liegt. Während nämlich die von uns ermittelten Werthe der specifischen Drehung sich in die einzelnen Geraden bei der graphischen Darstellung sehr genau einfügen, springen die Werthe in der Nähe des Maximums der Contraction aus den Linien heraus, und es ergeben sich Abweichungen, die nicht mehr in kleinen Versuchsfehlern ihre Erklärung finden.[1] Einen ganz ähnlichen Fall haben wir bereits bei Nikotinlösungen erörtert, und auch bei den Rubidiumtartratlösungen ergeben sich Andeutungen desselben Verhaltens. Man wird zu der Vermuthung gedrängt, dass oberhalb und unterhalb des Maximums der Contraction verschiedene Individuen in der Lösung enthalten sind, und es ist nicht unmöglich, dass die Schwankungen, die sich bei Beobachtungen in der Nähe des Maximums einstellen, darauf zurückzuführen sind, dass in der Lösung unausgeglichene, in labilem Zustande befindliche Gemische vorhanden sind.

Um einen klaren Überblick über die bezüglich des optischen Verhaltens der Weinsäurelösungen verschiedener Concentration von uns gewonnenen Resultate zu ermöglichen, stellen wir in

---

[1] Tafel I gibt den Verlauf der ganzen Drehungslinie innerhalb der Concentrationen von 0·2—50%. Da bei dem kleinen Maassstabe dieser Tafel die Schwankungen zwischen den Concentrationen von 16—20% nicht deutlich dargestellt werden konnten, so wurde in Tafel II dieser Theil in vergrössertem Maassstabe gezeichnet, um die Divergenz der oberhalb und unterhalb dieser Concentrationen gelegenen Linien zum Ausdruck zu bringen. Es tritt dabei auch hervor, dass der Theil zwischen 16—20% nicht etwa eine Gerade bildet, dass auch kein scharfer Übergang kenntlich ist, sondern der Ausgleich sich ganz allmälig vollzieht.

Digitized by Google

folgender Tabelle die direct beobachteten Werthe für die specifische Drehung mit den für die betreffenden Intervalle berechneten Werthen zusammen.

Tabelle III.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procentgehalt	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	$[\alpha]_D^{20}$ gefunden	$[\alpha]_D^{20}$ Differenz	Durchschnittspunkt
0·2—1·1	17·195—1·735 p	0·2091	16·832	16·850	+0·018	
		0·7171	15·951	15·929	− 0·022	
		1·0140	15·436	15·441	+0·005	1·116%
1·2—4·7	15·61—0·315 p	1·2391	15·22	15·24	+0·02	
		2·0084	14·98	14·98	0·00	
		4·0098	14·35	14·35	0·00	4·699%
4·7—16	14·83—0·149 p	5·0894	14·07	14·06	−0·01	
		6·2049	13·91	13·91	0·00	
		10·887	13·21	13·19	−0·02	
		16·063	12·44	12·44	0·00	
16—20 Nähe des Maximums der Volumcontraction		18·186	12·12	12·15	+0·03	
		19·186	11·97	12·04	+0·07	
	14·849—0·144 p	18·186	12·23	12·15	−0·08	
		19·186	12·08	12·04	−0·04	
20—35		20·698	11·87	11·87	0·00	
		30·161	10·50	10·48	−0·02	
		33·847	9·97	9·97	0·00	circa 36%
36—50	15·615—0·165 p	35·751	9·72	9·72	0·00	
		44·330	8·30	8·29	−0·01	
		49·946	7·37	7·37	0·00	

Diese Tabelle lehrt, dass die früher erwähnten Knicke bei den Concentrationen 1·116%, 4·699% und bei circa 36 scharf hervortreten. Es zeigt sich ferner, dass in der Nähe des Maximums der Contraction (16%) das Drehungsvermögen einen im

Digitized by Google

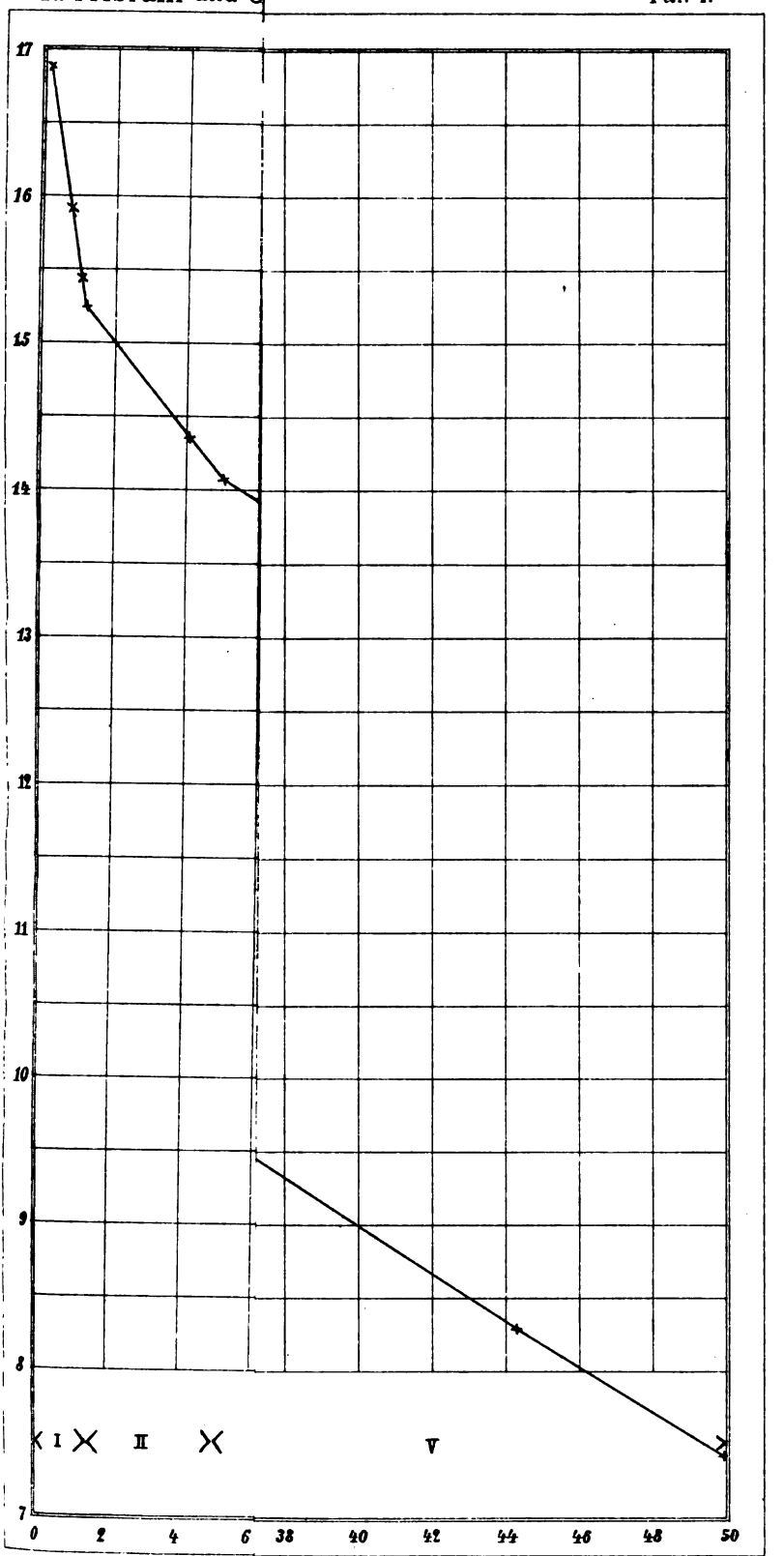
Verhältniss zu den übrigen Concentrationsgraden wesentlich verschiedenen unregelmässigen Verlauf nimmt, dass aber, sowie dieses Übergangsstadium überschritten wird, die Beziehungen sich wieder einfacher gestalten.

Es treten somit zweierlei Variationen in dem Verhalten der Weinsäurelösungen auf, indem einerseits in der Nähe des Maximums der Volumcontraction eine deutliche Abweichung von dem regelmässigen Gange der Drehungslinie stattfindet und anderseits scharfe Knicke im Verlaufe derselben bei bestimmten Concentrationen auftreten, für die analoge Sprünge im Gange der Volumänderung nicht nachzuweisen sind. Über die Ursache derartiger Zustandsänderungen eine Äusserung abzugeben, scheint uns verfrüht. Immerhin dürfte die von uns befolgte Methode der Untersuchung, bei welcher die Gefahr einer von aussen hineingetragenen Änderung der Moleküle ausgeschlossen ist, geeignet sein, zu vorwurfsfreien Resultaten zu führen, die einen Beitrag zur Frage der Lösungen und zur Erörterung der Vorgänge, die sich in Lösungen bei verschiedenen Concentrationen abspielen, zu bieten vermögen.

Wir sind gegenwärtig mit dem Abschlusse von Untersuchungen über verschiedene Tartrate beschäftigt, werden demnächst in der Lage sein, über dieselben zu berichten und hoffen, mit Hilfe des uns vorliegenden Materiales den angeregten Fragen noch nähertreten zu können.

Digitized by Google

Digitized by Google



Lith. der k. k. Hof- und Staatsdruckerei

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

X. Sitzung vom 31. März 1898: Übersicht 135

Bamberger M. und *Landsiedl A.*, Über den Nachweis von Argon in den Badequellen von Vöslau bei Wien 138

Gregor G., Beitrag zur quantitativen Methoxylbestimmung . . . 140

Přibram R. und *Glücksmann C.*, Über den Zusammenbang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (III. Mittheilung.) (Mit 2 Tafeln) 146

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 40 kr. = 2 Mk. 80 Pfg.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

273.5

APR 16 1900

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. IV. BIS VI. HEFT.

JAHRGANG 1898. — APRIL BIS JUNI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 2 TAFELN UND 1 TEXTFIGUR.)

WIEN, 1898.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 4. bis 6. Heftes April bis Juni 1898 des CVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

	Seite
XI. Sitzung vom 21. April 1898: Übersicht	165
Schwarz L., Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenolderivate	167
Thalberg A., Über Propionaldol	182
Přibram R. und *Glücksmann C.*, Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (IV. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel)	189
— und *Glücksmann C.*, Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen. (V. Mittheilung.) (Mit 1 Tafel)	199
XII. Sitzung vom 5. Mai 1898: Übersicht	209
Hopfgartner K., Beitrag zur Kenntniss der Alkaloide von *Macleya cordata* R. Br. (Mit 1 Textfigur)	211
XIII. Sitzung vom 12. Mai 1898; Übersicht	243
Schrötter H., Zur Kenntniss der Albumosen. (IV. Mittheilung)	245
XIV. Sitzung vom 20. Mai 1898: Übersicht	257
XV. Sitzung vom 10. Juni 1898: Übersicht	259
Schieber W., Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfates	262
Weidel H., Über das Methylphloroglucin	280
— und *Wenzel F.*, Über das 1,3,5-Triamido-2,4,6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin	293
— und *Wenzel F.*, Über das 2, 4-Dimethylphloroglucin	312
Popper M., Zur Kenntniss des Oroselons und Peucedanins	325
XVI. Sitzung vom 16. Juni 1898: Übersicht	337
XVII. Sitzung vom 23. Juni 1898: Übersicht	338

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 80 kr. = 3 Mk. 60 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. IV. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

XI. SITZUNG VOM 21. APRIL 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. II. a., Heft X (December 1897 .

Herr Vicepräsident Prof. E. Suess macht die Mittheilung, dass laut eingelangter Trauerbotschaft das w. M. der kaiserlichen Akademie, Herr Hofrath Prof. Dr. Georg Bühler am 8. April d. J. anlässlich einer Bootfahrt im Bodensee bei Lindau verunglückt ist.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrer Theilnahme an diesem erschütternden Ereignisse durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Ferner gibt der Vorsitzende Nachricht von dem am 2. April d. J. erfolgten Ableben des correspondirenden Mitgliedes dieser Classe Herrn Dr. Salomon Stricker, Professor der k. k. Universität in Wien.

Die Mitglieder erheben sich zum Zeichen ihres Beileides.

Der prov. Secretär legt ein von Sr. kaiserlichen und königlichen Hoheit dem durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitgliede der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, verfasstes und der Akademie geschenktes Werk: »Cannosa« (Dalmatien) vor.

Herr Alfred Ziegler, d. z. in Pilsen, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit folgender Inhaltsangabe:

1. Verwerthungsformen der Ablauge des Sulfitcellulose-Verfahrens.
2. Verbrennungsofen zum Unschädlichmachen der Sulfitcellulose-Ablauge.
3. Ein neues Enthaarungsverfahren für thierische Häute.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. G. Tschermak überreicht eine Abhandlung des Herrn Dr. A. Pelikan in Wien: »Über die Schalsteinformation in Mähren und Schlesien«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: »Über eine noch unbeschriebene *Kuhlia*-Art«, welche während der I. Tiefsee-Expedition nach dem Rothen Meere in drei Exemplaren im nördlichsten Theile des Golfes von Akabah mit der Tratta gefischt wurde. Die charakteristischen Merkmale dieser Art, *Kuhlia Sterneckii*, sind: 10. Dorsalstachel nur wenig kürzer als der 9.; 8—10 Gliederstrahlen in der Dorsale und 10 in der Anale; 49—50 Schuppen längs der Seitenlinie; 24—25 Rechenzähne am unteren Aste des ersten Kiemenbogens. Caudale mit 5 dunklen Binden.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn August Thalberg »Über Propionaldol.«

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner überreicht eine Arbeit des Herrn Dr. M. Cantor, Assistent am physikalischen Institute der Universität Strassburg »Über die Entladungsform der Elektricität in verdünnter Luft«.

Herr Prof. Dr. Richard Přibram überreicht eine von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Carl Glücksmann ausgeführte Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: »Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen« (IV. Mittheilung).

Schliesslich überreicht Herr Vicepräsident Prof. E. Suess seine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über die seitliche Asymmetrie der nördlichen Halbkugel«.

Digitized by Google

Volumetrische Bestimmung nitrirter Phenolderivate

von

Leo Schwarz.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1898.)

Das Ergebniss der Einwirkung selbst schwacher Säuren auf eine Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat findet bekanntlich durch folgende Gleichung seinen Ausdruck:

$$KJO_3 + 5KJ + 6H\text{-Säurerest} = 6K\text{-Säurerest} + 3H_2O + 6J.$$

Mohr[1] hat darauf hingewiesen, dass dieser Umstand zur Acidimetrie benützt werden kann, wenn man die Menge des frei gewordenen Jodes bestimmt. Obwohl er dieser Methode keine praktische Bedeutung beimass, sind manche späteren Autoren in ihren Arbeiten auf dieselbe zurückgekommen. Kjeldal[2] und Pflüger[3] empfehlen sie zur indirecten Bestimmung des Ammoniaks. »Jodometrische Bestimmung der Alkalien und Säuren« betitelt sich eine 1890 veröffentlichte Arbeit von M. Gröger.[4]

Baumann[5] erinnert an dieselbe und bestimmt das Jod, indem er das durch Einwirkung von Kalilauge auf freies Jod zuerst entstehende unterjodigsaure Kalium sofort mit alkalischem Wasserstoffsuperoxyd zersetzt und den entwickelten Sauerstoff misst. Dass dieses Verfahren zu richtigen Resultaten führt,

[1] Titrirmethoden, 4. Auflage, S. 347.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, 22, 366.

[3] Archiv für die gesammte Physiologie, 44, 273.

[4] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1890, 353 und 385.

[5] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1891, 209.

Digitized by Google

wurde von Marchlewski[1] in Abrede gestellt. Kux[2] fand es bei genauester Befolgung der Baumann'schen Vorschriften doch gut anwendbar und bestimmte auf diese Weise Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure, Buttersäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Weinstein und Citronensäure und durch Anwendung eines Überschusses von Chlorwasserstoffsäure die Jodsäure in Salzen.

Auch Phosphorsäure und Arsensäure hat man jodometrisch zu bestimmen gesucht, wobei mit günstigem Erfolge Kaliumbromat statt des Jodats angewendet wurde.[3] Da hiebei ein primäres Salz entsteht, entspricht 1 Atom Jod einem Molekül Säure.

Auf den Umstand, dass die Säurebestimmungsmethode von praktischer Bedeutung wäre, wenn die Acidität in gefärbten Lösungen bestimmt werden könnte, wobei durch Titration mit Normallaugen unter Zusatz der üblichen Indicatoren der Sättigungspunkt nicht erkennbar ist, haben wohl Kjeldal, Gröger und Baumann (a. a. O.) hingewiesen. Eine Ausführung der jodometrischen Methode in solchen Fällen hat aber bis jetzt nur selten stattgefunden. Die nitrirten Phenole mussten sich hiezu in Folge ihres sauren Charakters gut eignen.

Eine quantitative Bestimmung der Nitrogruppen gründet sich auf die Reduction derselben mittelst Zinnchlorürlösung und Messen des überschüssigen Zinnchlorürs mit Jodlösung.[4] Die von mir ausgeführten Versuche zeigen, dass nitrirte Phenole aus einem Gemenge von Kaliumjodid und -jodat quantitativ Jod abscheiden und namentlich die Tri- und Tetranitroderivate ohne genaue Berücksichtigung der Dauer der Einwirkung leicht zu bestimmen sind, während Dinitroderivate bei zu langem Erhitzen mit genanntem Salzgemisch Jod substituiren und aus demselben Grunde Mononitroderivate überhaupt nicht bestimmt werden können.

Durch keine der im Folgenden behandelten Substanzen wurde Jod sofort quantitativ abgeschieden. Der zu bestimmende

[1] Zeitschrift für angewandte Chemie, 1891, 394.

[2] Zeitschrift für analytische Chemie, 32, 129.

[3] A. Christensen, Zeitschrift für analytische Chemie, 36, 81.

[4] Limpricht, Berl. Ber., 11, 40.

Digitized by Google

gelöste saure Körper musste in einer Druckröhre oder geeigneten Druckflasche — ich verwendete Lintner'sche, wie sie zum Aufschliessen der Stärke benützt werden — nach Zusatz von jodsaurem Kalium in geringem und von Jodkalium in grossem Überschuss im Wasserbad erhitzt werden. Das ausgeschiedene Jod soll in der Flüssigkeit vollkommen gelöst sein, sonst erhält man keine verlässlichen Resultate. Selbstverständlich waren die beiden Salze säurefrei.

Ich bestimmte das freie Jod nach der allgemein angewandten Methode mit Natriumthiosulfatlösung unter Zusatz von Stärkekleister. Die Thiosulfatlösung wurde aus einem Salze, das den Anforderungen, die Topf[1] bei seinen jodometrischen Studien an dasselbe stellte, mit ausgekochtem Wasser bereitet und sowohl durch abgewogenes sublimirtes Jod, wie nach der von Topf und Gröger empfohlenen Jodatmethode auf $^1/_{10}$-normal gestellt und vor jeder Versuchsreihe auf ihren Gehalt geprüft. Dieser nahm bei häufigem Lüften des Stopfens allmälig ab; in einer gefüllten Flasche, welcher während zweier Monate nichts entnommen worden war, hatte er sich gar nicht geändert.

Die Stärkelösung stellte ich nach Zulkowsky und Topf[2] durch Verdünnen eines Glycerinkleisters mit Kochsalzlösung her; eine Veränderung derselben war nicht wahrnehmbar.

Pikrinsäure (Trinitrophenol).

Diese Substanz, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 105° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, wurde mit einer wässerigen Lösung von Kaliumjodat und Jodkalium erhitzt; nach dem Abkühlen wurde Thiosulfatlösung bis zur helleren Färbung zugesetzt, dann etwas Stärkelösung, welche nun eine grüne Färbung hervorrief; man titrirt bis zum Farbenumschlag in Gelb. Der Umschlag ist deutlich wahrnehmbar, die in der Flüssigkeit befindlichen rothen Nadeln des schwerlöslichen pikrinsauren Kaliums beeinträchtigen die Empfindlichkeit der Reaction in keiner Weise.

---

[1] Zeitschrift für analyt. Chemie, 26, 137.

[2] Zeitschrift für analyt. Chemie, 26, 138.

Digitized by Google

Die erhaltenen Resultate finden in nachstehendem Schema ihren Ausdruck.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_6H_2(NO_2)_3OH$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·5944	20	45m	25·9	0·3296	0·32893	99·79
0·4682	20	$1^1/_2$h	20·4	0·25965	0·25908	99·78

2, 4-Dinitrophenol.

Vergebens versuchte ich, nach den Angaben, welche in Beilstein's Handbuch mit dem Vermerk [Harpe, Reverdin, Privatmittheilungen] zu finden sind, Dinitrophenol vom Schmelzpunkte 113—114° zu erhalten, wogegen die sehr einfache Methode von Kolbe[1] von Erfolg begleitet war.

Durch Eintragen von Salpetersäure in eine wässerige Phenollösung und gelindes Erwärmen tritt die Umwandlung hauptsächlich entsprechend der Gleichung

$$C_6H_5OH + 2NO_3H = C_6H_3(NO_2)_2OH + 2H_2O$$

ein, wobei sich die Reactionsmasse stark erwärmt, so dass Kochen und Aufschäumen stattfindet. Das ausgeschiedene Dinitrophenol ist höchst unrein, in braune, schmierige Substanz eingebettet; durch Eindampfen der abgegossenen Flüssigkeit aber erhielt ich eine beträchtliche Menge bräunlicher Krystalle, welche nach dreimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser schöne gelbe, bei 113° schmelzende Nadeln von 2, 4-Dinitrophenol ergaben.

Die Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat ergab nachstehende Resultate.

[1] Liebig's Ann. 147, 67.

Digitized by Google

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_6H_3(NO_2)_2OH$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·4134	20	15ᵐ	22·4	0·2853	0·28448	99·71
0·4474	20	1ʰ	23·8	0·3088	0·30226	97·88

In Folge Substitution von Jod wurde bei längerem Erhitzen weniger freies Jod gefunden. Das Kaliumsalz des Dinitrophenol blieb hier gelöst; wegen der braungelben Färbung der Lösung musste vor dem Titriren gehörig verdünnt werden, um den Farbenumschlag wahrnehmen zu können.

p-Nitrophenol, durch Umkrystallisiren aus concentrirter Salzsäure gereinigt, schied bei Einwirkung auf die mehrfach genannten Salze Jod ab und nahm es später wieder auf. Die entstandene orangerothe Flüssigkeit setzte in der Kälte rothe Blättchen ab, die ich für das Kaliumsalz des Jodnitrophenols hielt. Auf einem Filter gesammelt und getrocknet, mit Kalk geglüht etc.

0·1662 *g* Substanz enthielten 0·08255 *g* Jod.
0·3189 » » 0·16002 »

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_6H_3J(NO_2)OK$	$C_6H_2J_2(NO_2)_2OK$	I	II
J	41·91	61·54	49·67	50·17

Es lag demnach wahrscheinlich ein Gemenge von 86·4% Jodnitrophenol- mit 13·6% Dijodnitrophenolkalium vor.

Trinitroresorcin (Styphninsäure).

Diese Substanz wurde nach der Vorschrift von Merz und Zetter[1] durch langsames Nitriren der Resorcinsulfosäure,

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 12, 2037.

Digitized by Google

respective -disulfosäure zuerst mit mässig verdünnter, dann mit concentrirter, zuletzt mit rauchender Salpetersäure bei mässiger Kühlung dargestellt.

Die Reactionsmasse, in Wasser eingetragen, hatte nach 24 Stunden nur sehr wenig hellgelbe Krystalle abgesetzt; das Trinitroresorcin fiel zumeist erst nach dem Verjagen der salpetrigen Säure aus. Dann wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und — entgegen der Vorschrift obgenannter Herren — nicht auf dem Wasserbade, sondern im Trockenkasten bei 110° getrocknet. Zersetzung, insbesondere plötzliche, mit Explosion verbundene, trat hiebei nicht ein.

Dem angeführten Bestimmungsverfahren unterworfen, lieferte Trinitroresorcin die aus dem folgenden Schema ersichtlichen Resultate.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·01263)	Berechnet für $C_6H(NO_2)_3(OH)_2$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·2703	15	1ʰ	22·1	0·2802	0·279123	99·62
0·2065	20	1½ʰ	16·9	0·2139	0·213447	99·79

Auch hier ist der Farbenumschlag von Grün in Gelb scharf wahrnehmbar; bei Anwendung von wenig Wasser findet man die orangerothen Nadeln des (secundären) Kaliumsalzes des Trinitroresorcins ausgeschieden.

2, 4-Dinitro-α-Naphtol.

Das käufliche Martiusgelb (Calciumsalz des Dinitronaphtols) wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, mittelst Salzsäure das Dinitronaphtol abgeschieden, auf ein Filter gebracht und lufttrocken aus Weingeist umkrystallisirt.

Digitized by Google

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·0126)	Berechnet für $C_{10}H_5(NO_2)_2OH$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·3307	50	45ᵐ	13·9	0·17521	0·17514	99·90
0·5045	60	1ʰ	21·7	0·27382	0·27342	99·89

Es musste hier eine grössere Menge Wassers als sonst angewendet werden, da sich aus concentrirter Lösung das Kaliumsalz in Klumpen ausschied, welche jodhältige Flüssigkeit einschlossen. Wenn länger als eine Stunde erhitzt wurde, fand Substituirung von Jod statt, was durch die Untersuchung des gründlich gewaschenen Niederschlages mittelst Salpeterschmelze im Silbertiegel constatirt wurde. Bei der Titrirung war der Farbenumschlag von Grün in Gelb deutlich wahrnehmbar; in der Flüssigkeit befanden sich orangerothe Flocken von Dinitronaphtolkalium.

Trinitro-α-Naphtol [2, 4, 5 oder 8].

Nach Diehl und Merz[1] wurde 2, 4-Dinitronaphtol in Vitriolöl vertheilt, unter guter Kühlung rauchende Salpetersäure hinzugefügt. Die erst grüne, nach und nach braun werdende Masse wurde nach zehntägigem Stehen in der Kälte in Wasser gegossen. Der gesammelte Niederschlag wurde mit Weingeist und Essigsäure ausgekocht, dann aus Eisessig umkrystallisirt.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_4(NO_2)_3OH$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·4856	25	1ʰ	17·4	0·22104	0·22098	99·90

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., 11, 1662.

Digitized by Google

Farbenumschlag Grün in Gelb, ausgeschiedene rothe Nadeln von Trinitronaphtolkalium in der Flüssigkeit.

3, 5-Dinitrokresol.

Dieser Körper, dessen Kaliumsalz als Victoriagelb technische Verwendung findet, ist auf dem angegebenen Wege ebenfalls bestimmbar. Das aus verdünntem Weingeist umkrystallisirte Dinitrokresol schmolz bei 85°.

Die Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat ergab folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_7H_6N_2O_5$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·3444	20	$1^1/_2{}^h$	17·3	0·2209	0·21971	99·46
0·5416	25	2^h	27·3	0·3474	0·34671	99·80

Am Boden der Flüssigkeit hatte sich das Kaliumsalz in rothen Nadelbüscheln abgeschieden.

2, 6-Dinitrothymol.

Behufs Darstellung wurde nach Lallemand[1] verfahren. Die Mengenverhältnisse hat Lallemand nicht angegeben.

Ich löste käufliches reines Thymol in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzte kurze Zeit auf dem Wasserbade. Nachdem ich einige Stunden in der Kälte stehen gelassen hatte, war das Ganze zu einem röthlichen Krystallbrei erstarrt, der nur von wenig Flüssigkeit durchtränkt war; ich löste die Sulfosäure in 2 Gewichtstheilen Wassers, filtrirte von etwas unverändertem Thymol ab, versetzte mit Kalilauge bis

[1] Annales de chimie et de physique, 3ème série, 49, 152.

Digitized by Google

zur nur mehr schwach sauren Reaction, liess einige Kubikcentimeter concentrirter Salpetersäure zufliessen, erwärmte auf dem Wasserbade und setzte allmälig weiter Salpetersäure zu, bis das Doppelte der theoretisch erforderlichen Menge angewendet war; hiebei tritt von selbst weitere Erwärmung ein.

Die entstandene braune Trübung senkte sich fast völlig zu Boden und sammelte sich dort als rothbraunes Öl; von diesem wurde die leichte Flüssigkeit abgegossen, das Öl mit Wasser gewaschen, wobei es erstarrt, dann abgetrocknet, auf dem Wasserbade geschmolzen und behufs Trocknung noch längere Zeit erhitzt. Das nachher zu einer krystallinischen Masse erstarrte Product stellt das rohe Dinitrothymol vor. Die Menge desselben betrug 74% der theoretisch zu erhaltenden.

Behufs Reinigung verwandelte ich das Rohproduct in das Ammonsalz, indem ich die wieder geschmolzene Masse in Wasser vertheilte und Ammoniak zusetzte;[1] der feinnadelige Brei wurde in Wasser, und zwar in 12- bis 15mal so viel, als Dinitrothymol angewendet worden war, aufgenommen, noch etwas Ammoniak zugesetzt, behufs völliger Lösung einige Zeit gekocht, dann ruhiger Krystallisation in der Kälte überlassen.

Aus der rothbraunen Flüssigkeit scheidet sich ein Brei hellgelber Nadeln des Ammonsalzes ab, welches nach Waschen mit kaltem Wasser und Abpressen wieder in heissem Wasser gelöst, dann mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wird. Das sich nun ausscheidende rubinrothe Öl erstarrt nach Trennung von der übrigen Flüssigkeit strahlig-krystallinisch als hellgelbes, bei 55° schmelzendes Product; die Menge desselben betrug 67% des Rohproductes oder 50% des aus der ursprünglichen Menge Thymols zu erhaltenden Dinitrothymols. War die Krystallisation des Ammonsalzes gestört worden, so setzte sich dasselbe als brauner Sand ab, der nach Lösung und Zersetzung wieder ein braunes, unreines Product lieferte.

Zur Durchführung der Bestimmung in der hier behandelten Weise wurde das Dinitrothymol in acetonfreiem Methylalkohol gelöst, eine Lösung von Jodkalium und Kaliumjodat in möglichst wenig Wasser zugesetzt, im Einschmelzrohr im Wasser-

[1] Engelhardt und Latschinow, Zeitschrift für Chemie, 1871, 261.

Digitized by Google

bade erhitzt, wonach eine klare, rothbraune Lösung entstanden war. Aus dieser schoss beim Erkalten das Dinitrothymolkalium in prachtvollen rothen Nadeln, zu Strahlenbündeln vereinigt, an. Das quantitative Ergebniss ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich.

Angewandte Substanz	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2O_5$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*	*cm³*	*g*	*g*	
0·5092	$1^1/_2{}^h$	21·2	0·26945	0·26924	99·92
0·5555	2^h	23·0	0·29395	0·2921	99·37

Der Farbenumschlag ist hier wieder von schmutzigem Grün in klares Gelb.

2, 5, 6-Trinitrothymol.

Dinitrothymol wurde in 7 Theilen concentrirter Schwefelsäure gelöst, die $1^1/_2$fache der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure ziemlich rasch zufliessen gelassen, das Ganze nach einigen Stunden in Wasser gegossen, der Niederschlag umkrystallisirt; es zeigte sich, dass immer noch einiges Dinitrothymol unverändert war.

Das bei 111° schmelzende Product wurde in Wasser aufgenommen, der Behandlung mit Kaliumjodid und -jodat unterworfen.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$-n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_3O_7$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·4261	25	2^h	14·9	· 0·1892	0·18923	100·02

Digitized by Google

Trinitrothymolkalium war, entsprechend seiner leichteren Löslichkeit nicht abgeschieden.

Dinitrofluoresceïn.

Während Fluoresceïn nicht im Stande ist, Jodwasserstoffsäure aus ihren Salzen frei zu machen, bewirkt das nitrirte Fluoresceïn, mit Jodkalium und Kaliumjodat erhitzt, quantitative Jodabscheidung.

Das gelbe Dinitrofluoresceïn wurde in Alkohol gelöst, Wasser bis zur reichlichen Abscheidung zugesetzt; durch Erhitzen tritt wieder Lösung ein, aus welcher beim Erkalten die Substanz in kleinen Krystallen herausfiel; diese wurden auf einem Filter gesammelt, erst an der Luft und dann bei 110° zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·0125)	Berechnet für $C_{20}H_{10}N_2O_9$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·4228	20	1 h	20·3	0·2544	0·25375	99·74
0·3143	20	1 h	15·2	0·1892	0·1890	99·84

Wird Dinitrofluoresceïn in Kalilauge gelöst und gekocht, so tritt Blaufärbung ein; hier aber bleibt das Kaliumsalz unverändert.

Die Jod enthaltende, durch Stärke gebläute Flüssigkeit zeigt nach Beendigung der Titration die braune Farbe der Lösung von Dinitrofluoresceïnkalium; bei gehöriger Verdünnung tritt der Farbenumschlag sehr deutlich auf.

Tetranitrofluoresceïn.

Baeyer stellt dasselbe durch Einwirkung rauchender Salpetersäure und Fällen mit Wasser aus Fluoresceïn dar.[1] Ich

[1] Annalen, 183, 38

Digitized by Google

habe es aus Dinitrofluoresceïn gewonnen, wobei die Einwirkung der Salpetersäure nicht so heftig vor sich geht. Das ausgefällte Tetranitrofluoresceïn wurde auf das Filter gebracht, mit Weingeist gewaschen, aus Eisessig umkrystallisirt und bei 140° getrocknet.

Wäscht man die schwach gelben Krystalle mit Wasser, so nehmen sie solches unter Rothfärbung auf und sind durch Stehenlassen im luftverdünnten Raume nicht mehr wasserfrei zu erhalten.

Nach dem hier beschriebenen Verfahren behandelt, lieferte die genannte Substanz folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·0125) Jod	Berechnet für $C_{20}H_8N_4O_{13}$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·4062	25	1h	16·1	0 20150	0·20125	99·80
0·5614	25	1h	22·3	0·2785	0·27875	100·10

In der Flüssigkeit befanden sich die langen rothen Nadeln des schwer löslichen Kaliumsalzes; der Farbenumschlag war von schmutzigem Grün in klares Dunkelgoldgelb.

3, 5-Dinitrosalicylsäure.

Während Salicylsäure auf jodometrischem Wege nicht bestimmt werden kann, da sie Jod bei Gegenwart von Jodsäure rasch aufnimmt — unter Bildung von 3, 5-Dijodsalicylsäure[1] — ist die zweifach nitrirte Säure hiezu geeignet.

Dargestellt wurde Dinitrosalicylsäure nach den Angaben von Hübner[2] durch Eintragen von Salicylsäure in gut gekühlte rauchende Salpetersäure, Giessen der Lösung in Wasser, Umwandlung der nach 24 Stunden abgeschiedenen Säure in

[1] Liechti, Ann., Spl. 7, 141; Demole, Deutsche Ber., 7, 1439.
[2] Liebig's Ann., 195, 45.

Digitized by Google

das Baryumsalz durch Kochen mit $^1/_2$ Molekül Baryumcarbonat, Umkrystallisiren des Salzes aus heissem Wasser, Zerlegen desselben mittelst Schwefelsäure und Umkrystallisiren der Säure aus Wasser.

Die bei 110° getrocknete Dinitrosalicylsäure schmolz bei 171°; mit Jodkalium und Kaliumjodat im Wasserbade erhitzt, gab sie folgende Resultate:

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte Thiosulfatlös. (Titer = 0·0125)	Berechnet für $C_7H_4N_2O_7$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·3488	15	1h	15·6	0·1956	0·1950	99·77
0·5723	20	1h	25·5	0·31878	0·31875	99·99
0·3365	15	3h	11·4	0·18744	0·1425	76·02
0·4048	20	4h	10·1	0 22548	0·12625	55·99

Am Boden der titrirten Flüssigkeit befand sich der orangerothe Niederschlag des Kaliumsalzes. Dieses erwies sich als jodhältig, wenn nach mehrstündigem Erhitzen weniger freies Jod gefunden wurde.

p-Nitrophenoxylessigsäure.[1]

Der Umstand, dass wohl eine Analyse des Äthylesters dieser Säure, nicht aber der Säure selbst, vorgenommen wurde, als auch die gelbe Farbe derselben, veranlasste mich, die Säure nach Kym's Angaben darzustellen und sie meinem Verfahren zu unterwerfen.

Der Schmelzpunkt der durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigten Säure lag zwischen 183° und 184°.

Folgende sind die Ergebnisse der jodometrischen Bestimmung:

[1] C. Kym, Journal für prakt. Chemie, 1897, 113.

Digitized by Google

Angewandte Substanz	Angewandtes Wasser	Dauer des Erhitzens	Verbrauchte $^1/_{10}$ n. Thiosulfatlösung	Berechnet für $C_8H_7O_5N$ Jod	Gefunden Jod	%
g	*cm³*		*cm³*	*g*	*g*	
0·3964	40	30″	21·1	0·2555	0·25527	99·89
0·2911	30	30″	14·8	0·1877	0·18796	100·14

Dieses Resultat steht in guter Übereinstimmung mit den von Kym erhaltenen Resultaten.

Nach der Titrirung blieb eine braungelbe Flüssigkeit zurück mit braunrothen Krystallen ausgeschiedenen Kaliumsalzes. Wurde zu wenig Wasser beim Erhitzen mit Kaliumjodid und -jodat angewendet, so entstand nach dem Erkalten ein flockiger Brei, der sich in circa 5 Theilen Wassers nicht vollständig löste; die dann gefundene Jodmenge betrug gegen 60% der berechneten; von den ungelösten, braunvioletten Flocken aber schied sich noch Jod, wohl nur mechanisch festgehalten, ab, die Stärkekleister enthaltende Flüssigkeit wieder bläuend; es muss somit auf Anwendung von genügend Wasser geachtet werden.

Versuche, die ich mit Tribromphenol und Tetrabromfluoresceïn (Eosin) ausführte, liessen diese Substanzen als zur jodometrischen Bestimmung nicht geeignet erscheinen.

Es ist zu erwähnen, dass die Titrationen der jodhältigen Flüssigkeiten gleich nach Öffnung des Gefässes, in welchem die Reaction stattfand, eventuell nach Umleeren in ein anderes Gefäss vorgenommen werden müssen, da die Kohlensäure der Luft auf die Mischung des jodsauren und jodwasserstoffsauren Salzes wie andere Säuren wirkt und die Jodmenge vermehrt. Aus diesem Grunde wurde auch davon abgesehen, eine Lösung der genannten Salze vorräthig zu halten.

Ferner ist Äthylalkohol zu vermeiden; die Zersetzung, welche alkoholische Jodlösung bei längerem Stehen erleidet,

Digitized by Google

findet hier, bei höherer Temperatur und Druck, rascher statt und ist mit Verlust an freiem Jod verbunden.

Zum Schlusse sei es mir erlaubt, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Lippmann, für die Anregung zu dieser Arbeit und liebenswürdige Unterstützung bei deren Ausführung an dieser Stelle den herzlichsten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Über Propionaldol

von

August Thalberg.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Bekanntlich haben Lieben und Zeisel[1] durch Condensation des Propionaldehyds mit Natriumacetat das Methyläthylakrolein erhalten. Fussend auf die in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen von Brauchbar,[2] Franke[3] und Kohn,[4] welche die Gewinnung neuer Aldole kennen lehrten, habe ich auf Veranlassung des Herrn Hofrathes Lieben versucht, das noch fehlende Glied in der Reihe der einfachen Aldole, das Propionaldol daran anzuschliessen, welches sich bei der Lieben-Zeisel'schen Reaction wahrscheinlich intermediär gebildet hat, aber unter den von den Forschern angewendeten Bedingungen nicht festgehalten wurde.

Ich habe, den früher genannten Autoren folgend, Pottaschenlösung als condensirendes Agens angewandt.

Gleiche Volumina von concentrirter Pottaschenlösung und Propionaldehyd (bereitet nach Lieben und Zeisel[5]) wurden in gut geschlossenem Gefässe bei Zimmertemperatur stehen gelassen, wobei die Schichten sich nicht mischten. Nach einer Stunde trat eine von lebhafter Wärmeentwicklung begleitete Reaction ein; es erfolgte Concentraction des Volumens, der

[1] Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 16.

[2] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 637.

[3] Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 672.

[4] Kohn, Monatshefte für Chemie, XVII, 190.

[5] Lieben und Zeisel, Monatshefte für Chemie, IV, 14.

Digitized by Google

Geruch nach Aldehyd verschwand und machte sich dagegen ein starker Geruch nach Methyläthylakrolein bemerkbar.

Die lebhafte Erwärmung muss vermieden werden, wenn man gute Ausbeuten an Aldol erhalten will, da sonst die Reaction zu weit geht und zu Methyläthylakrolein führt, das ich in manchen Fällen in mehr oder minderem Masse im Reactionsproduct nachweisen konnte.

Nachdem die Reaction verlaufen war, war die obere Schichte ölig und dick geworden. Die beiden Schichten wurden im Scheidetrichter von einander getrennt. Die ölige wurde mit Wasser gewaschen, um die daran haftende Pottasche zu entfernen, die wässerige Schichte dagegen ausgeäthert, der Äther abdestillirt und das zurückbleibende dicke Öl mit der Hauptmenge vereint und im Vacuum destillirt.

Nach mehrfachem Fractioniren ging die Hauptmenge unter einem Drucke von 23 *mm* bei 94—96° constant über. Dieser Körper zeigte sich als eine durchsichtige, farblose Flüssigkeit, die bei längerem Stehen sehr dick wurde, aber nicht erstarrte.

Die Elementaranalyse dieses Productes ergab folgende Resultate:

0·2284 *g* Substanz gaben 0·5243 *g* CO_2 und 0·2115 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{12}O_6$
C.....	62·60	62·07
H.....	10·29	10·34

Kohlenstoff wurde immer etwas zu viel gefunden, wahrscheinlich in Folge geringer Verunreinigung mit Methyläthylakrolein. Dem Körper kommt also die empirische Formel $C_6H_{12}O_2$ zu. Schon seine äusseren Eigenschaften sprechen für die Constitutionsauffassung des Körpers als ein Aldol und er fügt sich auch nach seinem Siedepunkte in die Reihe der anderen Aldole ein.

Acetaldol.....	75—80°	bei 20 *mm* Druck
Propionaldol.....	94°	» 20 *mm* »

Digitized by Google

Isobutyraldol[1] .....105° bei 20 *mm* Druck
Valeraldol .....123° » 20 *mm* »

Im Wasser ist Propionaldol löslich. Seine Eigenschaften beim Erhitzen scheinen zwischen denen des Acet- und Isobutyr-, respective Valeraldol zu liegen. Beim Erhitzen beim gewöhnlichen Drucke liefert er nämlich so wie Valeraldol den monomolecularen Aldehyd, neben dem unter Wasseraustritt entstehenden, ungesättigten Aldehyd, hier Methyläthylakrolein; bei der Destillation im Vacuum ist der Körper dagegen unzersetzt flüchtig.

Es ist mir auch gelungen, folgende directe Beweise für die Auffassung des Körpers als Aldol zu gewinnen.

Oximirung.

10 *g* frisch bereitetes Aldol wurden mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat in wässeriger Lösung zusammengebracht und im Wasserbade am Rückflusskühler durch zwei Stunden erhitzt; sodann trat ein scharfer Geruch auf, das Gemenge wurde mit Äther ausgezogen und der Ätherrückstand im Vacuum destillirt. Unter 22 *mm* Druck ging das Oxim constant bei 140° als ein dickes, gelb gefärbtes Öl über.

Die Elementaranalyse, die mit vorgelegter Kupferspirale ausgeführt wurde, gab folgende Zahlen:

0·2705 *g* Substanz gaben 0·5421 *g* CO_2 und 0·2435 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}ONOH$
C.....	54·65	54·96
H.....	10·00	9·92

Durch diesen Versuch scheint das Vorhandensein der Aldehydgruppe bewiesen.

[1] Brauchbar (Monatshefte für Chemie, XVII, 640) fand den Siedepunkt bei verschiedenen Destillationen innerhalb 90—120° liegend, weil das Isobutyraldol nur unter Zersetzung destillirt. Es ist der hier angegebene Siedepunkt kein genauer, sondern stellt einen ungefähren Mittelwerth vor.

Digitized by Google

Von Interesse mag eine Zusammenstellung der Siedepunkte der bis jetzt erhaltenen Aldoloxime sein, umsomehr als die Siedepunkte der Aldoloxime sich schärfer ermitteln liessen als die der Aldole selbst; es sieden:

Oxim des Propionaldol bei	140°	und	22 *mm*
» » Isobutyracetaldols[1] bei .....137—139°		»	19 *mm*
» » Isobutyraldol[2] bei	140°	»	16 *mm*
» » Isobutyrvaleraldol[3] bei .....150—152°		»	20 *mm*
» » Valeraldol[4] bei	169°	»	25 *mm*

Die Aldolformel wird weiters gestützt durch das Verhalten bei der Reduction.

Reduction.

Der Versuch, den Körper durch Behandlung mit Eisenfeilspänen und verdünnter Essigsäure zu reduciren, blieb erfolglos. Sehr wirksam zeigte sich die Einwirkung des von Lieben schon seit langer Zeit als Reductionsmittel benützten Aluminiumamalgams. Bei einem Versuche, den ich mit einer wässerigen Lösung von 10 *g* Aldol ausführte, wurde, nachdem sich im Laufe einiger Tage das eingetragene Aluminium in Hydroxyd verwandelt hatte, vom Niederschlag abgesaugt und mit Wasser nachgewaschen. Das wässerige Filtrat wurde der Destillation im Vacuum unterworfen, wodurch zuerst Wasser, dann bei 125—126° unter 26 *mm* Druck eine farblose dickliche Flüssigkeit überging, deren Menge der des verwendeten Aldols entsprach.

Dieses Product, das ich bisher nicht in fester Form zu erhalten vermochte, destillirte bei gewöhnlichem Druck, unzersetzt bei 214° und erwies sich bei der Elementaranalyse als das erwartete Glycol.

---

[1] Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XIX.

[2] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 645 und Franke ebenda XVII, 674.

[3] Lilienfeld und Tauss, Monatshefte für Chemie, XIX.

[4] Kohn, Monatshefte für Chemie, XVIII, 207.

Digitized by Google

0·2699 *g* Substanz gaben 0·5974 *g* CO_2 und 0·289 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{14}O_2$
C.....	60·37	61·01
H.....	11·89	11·86

Die Reduction ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$CH_3.CH_2.CH(OH).\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.COH + H_2 = CH_3.CH_2.CH(OH).\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.CH_2(OH).$$

Mit diesem Glycol ist ein neuer Repräsentant der noch wenig bekannten β-Glycole aufgefunden worden, über dessen Verhalten noch später berichtet werden soll.

Eine weitere Stütze für die Aldolconstitution liefert die

Oxydation.

20 *g* Aldol wurden mit den berechneten, in Wasser gelösten Mengen Permanganat in schwach saurer Lösung stehen gelassen. Das Gemisch entfärbte sich bald unter Ausscheidung von Braunstein und wurde hierauf mit Wasserdämpfen destillirt.

Ich trennte so die flüchtige Säure von der fixen. Der übergegangene flüchtige Theil wurde als Propionsäure erkannt, wie die Analyse des aus der flüchtigen Säure dargestellten Baryumsalzes zeigt.

0·5285 *g* Baryumsalz (im Toluolbade bis zum constanten Gewicht getrocknet) gaben:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_3H_5O_2)_2$
Ba.....	48·61	48·41

Der Rückstand wurde, da sich die freie Säure mit Äther schwer ausziehen liess, mit Kaliumcarbonat neutralisirt und

Digitized by Google

eingedampft. Durch Ausziehen des Eindampfungsrückstandes mit warmem Alkohol erhielt ich das Kalisalz der fixen Säure. Durch Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Äther wurde die freie Säure gewonnen. Diese syrupartige Flüssigkeit wurde im Vacuum bis zum constanten Gewicht getrocknet und erwies sich dann als die Oxysäure $C_6H_{12}O_3$.

Die Elementaranalyse zeigte:

0·2547 *g* Substanz gaben 0·5060 *g* CO_2 und 0·2098 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_{12}O_3$
C.....	54·18	54·54
H.....	9·15	9·10

Das aus der freien Oxysäure bereitete Baryumsalz ergab: 0·2780 *g* Substanz gaben:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $Ba(C_6H_{11}O_3)_2$
Ba	34·63	34·34

Die Oxydation geht also nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3.CH_2.CH(OH).\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.COH + O =$$

$$= CH_3.CH_2.CH(OH).\overset{\overset{CH_3}{|}}{CH}.COOH.$$

Eine Oxycopronsäure dieser Constitution findet sich in der Literatur als von Hantsch und Wohlbrück[1] bereits dargestellt. Wenn ich auch die Verschiedenheit oder Identität dieser Säure mit meiner nicht beweisen kann, so glaube ich doch, dass der Säure von Hantsch und Wohlbrück eine andere Constitution als der meinen zukommt, wie dies in jüngster Zeit für die Homologen dieser Säure von verschiedenen Seiten (Kohn, Franke, Reformatzki und Barylowitsch) erkannt wurde.

[1] Hantsch und Wohlbrück, Berl. Ber., XX, 1321.

Digitized by Google

Die Constitution meiner Säure lässt sich auch dadurch feststellen, dass sie bei der Oxydation Diäthylketon liefert, welches auch bei der durchgreifenden Oxydation des Aldols entsteht und nur bei dem früheren Oxydationsversuche, in Folge zu geringer Menge, nicht untersucht werden konnte.

Es wurden zu diesem Versuche 10 *g* Aldol mit der für zwei Sauerstoffe berechneten Menge Permanganat in wässeriger Lösung zusammengethan.

Das Gemisch entfärbte sich rasch, indem Braunstein ausfiel.

Die schwach alkalische Lösung wurde mit Wasserdämpfen destillirt, wobei ein gelbes, stark riechendes Öl überging.

Dieser Körper fractionirt, ergab einen kleinen Verlauf von Propionaldehyd, eine kleine Menge, die bei 100—107° überging und schliesslich eine grössere Menge von Methyläthylakroleïn.

Die Fraction von 100—107° wurde mehrfach destillirt und Keton analysenrein erhalten.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·3058 *g* Substanz gaben 0·7775 *g* CO_2 und 0·3107 *g* H_2O.

In 100 Theilen:	Gefunden	Berechnet für $C_2H_5.CO.C_2H_5$
C.....	69·34	69·76
H.....	11·29	11·62

Die Bildung des Ketons aus Aldol, respective Oxysäure geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$CH_3.CH_2.CH(OH).\overset{\diagup CH_3}{\underset{\diagdown COOH}{CH}} + O = H_2O + CH_3.CH_2.CO.\overset{\diagup CH_3}{\underset{\diagdown COOH}{CH}} =$$

$$= CO_2 + CH_3.CH_2.CO.CH_2.CH_3.$$

Zum Schlusse dieser Mittheilung gestatte ich mir, Herrn Hofrath Lieben für die mir ertheilten Rathschläge und für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, meinen besten und wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(IV. Mittheilung)

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Tafel.)

Unsere Beobachtungen an Nicotin[1] und Weinsäure[2] haben ergeben, dass beim Lösen dieser Substanzen in Wasser bei bestimmten Concentrationen ein Maximum der Volumcontraction sich einstellt, welches parallel läuft mit einer Änderung des optischen Drehungsvermögens. Ganz anders verhält sich in dieser Beziehung das Kaliumtartrat. Wir haben Lösungen dieses Salzes in Concentrationen von 0·7 bis 55% untersucht, ohne das Auftreten eines Maximums der Contraction constatiren zu können, vielmehr ergibt sich eine von den verdünntesten bis zu den concentrirtesten Lösungen allmälig ansteigende Verminderung des Volums. Wir haben es also hier mit einem Beispiel zu thun, bei welchem von vornherein Anhaltspunkte für eine in der Lösung stattfindende Zustandsänderung nicht gegeben sind. Es war deshalb von besonderem Interesse, zu sehen, ob bei dem Kaliumtartrat auch der Verlauf der Änderungen des optischen Verhaltens sich gleichmässig gestaltet, oder ob nicht etwa, wie wir dies bei der Weinsäure unterhalb 16% fanden, die optische Methode

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, XVIII, 303 ff.

[2] Ibid. 1898, XIX, 122 ff.

Digitized by Google

Änderungen in der Beschaffenheit der Lösungen nachzuweisen ermöglicht, welche das volumetrische Verfahren nicht hervortreten lässt.

Versuche mit wässerigen Kaliumtartratlösungen.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Salz erwies sich bei der Analyse als chemisch rein.

0·3162 *g* des über H_2SO_4 scharf getrockneten Salzes hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0·2344 *g* K_2SO_4, entsprechend 33·22% metallischen Kaliums. Die Theorie verlangt für $K_2C_4O_6H_4+{}^1/_2H_2O$ 33·19%.

Bezüglich der Darstellung der Lösungen verweisen wir auf unsere früheren Mittheilungen. Alle Wägungen sind auf luftleeren Raum reducirt.

A. Volumetrische Versuche.

Zur Constatirung der Volumänderung beim Lösen des Salzes in Wasser ist die Kenntniss des specifischen Gewichtes des Salzes nöthig. Wir bedienten uns derselben Methode, welche in unserer zweiten Mittheilung beim Rubidiumtartrat des Näheren beschrieben ist. Als Flüssigkeit wurde Toluol vom constanten Siedepunkte 109—110° (uncorr.)[1] verwendet. Die bezüglichen Versuche ergaben den Werth $s_{20/4} = 1·984$. Dieser Werth stimmt im Wesentlichen mit den Angaben von H. Schiff und Buignet. Ersterer fand 1·973, Letzterer 1·960.

	I.	II.
Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols bei 20°	23·2136	23·2136
Gewicht der über Schwefelsäure getrockneten Krystalle von $K_2C_4H_4O_6+{}^1/_2H_2O$	8·6823	7·3518
Specifisches Gewicht des Toluols bei 20°/4°	0·8666	0·8666
Gewicht der nach Beschickung des Pyknometers mit Salz nöthigen Menge Toluols zur völligen Füllung des Pyknometers	19·4252	20·0047
Hieraus berechnet sich das specifische Gewicht	1·984	1·984

[1] In unserer zweiten Mittheilung heisst es irrthümlich *100*—110°.

Digitized by Google

Ein besonderer Vorversuch lehrte, dass das Salz in Toluol unlöslich ist.

Unter Zugrundelegung dieser Zahl für das specifische Gewicht des Salzes berechnen sich nachstehende Grössen für die Volumsänderungen der Lösungen.

Tabelle I.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$ C.	berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
0·7056	1·00281	1·00172	99·89
1·3297	1·00678	1·00497	99·82
2·7278	1·01575	1·01201	99·63
5·4261	1·03294	1·02595	99·32
8·0047	1·04995	1·03963	99·02
9·2027	1·05773	1·04611	98·90
12·3927	1·07945	1·06381	98·55
16·2734	1·10622	1·08615	98·19
19·4000	1·12845	1·10481	97·91
21·8327	1·14637	1·11981	97·65
26·1245	1·17851	1·14724	97·34
27·8732	1·19212	1·15879	97·20
33·2204	1·23417	1·19573	96·89
40·6297	1·29686	1·25085	96·45
50·3892	1·38367	1·33176	96·25
55·5574	1·43452	1·37906	96·13

Wie man aus der vorstehenden Tabelle entnehmen kann, ergibt sich eine mit der Concentration stetig fortschreitende Contraction.

Ist unsere Vermuthung, dass in der Nähe des Maximums der Contraction Schwankungen des regelmässigen Verlaufes der Drehungslinie auftreten, richtig, so dürften wir von vornherein erwarten, dass bei den Kaliumtartratlösungen keine Störungen des regelmässigen Ganges stattfinden, dass vielmehr die Änderungen ganz allmälig verlaufen. Die polarimetrischen Untersuchungen ergaben eine Bestätigung dieser Voraussetzung.

Digitized by Google

B. Polarimetrische Untersuchungen.

Bisher liegen über das Verhalten des Kaliumtartrats mehrere, freilich unvollständige Mittheilungen vor. Krecke beschäftigte sich mehr mit der Frage des Einflusses verschiedener Lichtsorten auf den Drehungswinkel, auch beziehen sich seine Angaben auf die Temperatur von 25° C., so dass wir, abgesehen davon, dass zu jener Zeit kaum sehr genaue Messungen vorgenommen werden konnten, seine Zahlen nicht als Grundlage für unsere Versuche wählen konnten.

Landolt untersuchte im Jahre 1873 gelegentlich der Prüfung äquimolecularer Lösungen zur Stütze des Gesetzes der multiplen Drehungen eine einzige Kaliumtartratlösung, die in 100 cm^3 7·69 g Weinsäure enthielt, und führt den Werth $[\alpha]_D^{20} = 28{\cdot}48$ für das wasserfreie Salz an. Später (1886) befasste sich Th. Thomsen insoferne eingehender mit demselben Probleme, als er bereits vier Lösungen von verschiedener Concentration polarimetrisch untersuchte. Für die Temperatur 20° C. gilt nach ihm $M_D = 62{\cdot}42 + 0{\cdot}2405\,p - 0{\cdot}002449\,p^2$, wobei M_D die moleculare Drehung bedeutet. Letzterer Ausdruck wurde mit Ausschluss der concentrirtesten Lösung aus den übrigen drei Lösungen berechnet. Dass jedoch die abgeleitete Formel bei der Extrapolirung kaum brauchbar sein kann, ergibt schon ihre Anwendung auf die vierte, nicht in Rechnung gezogene Lösung, die Thomsen gar nicht rechnerisch prüfte. Aus der obigen Thomsen'schen Formel berechnet sich nämlich für eine 54·54%ige Lösung $M_D^{20} = 68{\cdot}26$, während Thomsen thatsächlich 69·31 beobachtete, eine Differenz, welche die Grenzen der zulässigen Versuchsfehler überschreitet.

Aus den Schütt'schen[1] Versuchen (1888), die zum Zwecke indirecter analytischer Bestimmung in Gemengen von Kalium- und Natriumchlorid ausgeführt wurden, berechnete Landolt[2] den Ausdruck:

$$[\alpha]_D^{20} = 27{\cdot}14 + 0{\cdot}099\,c - 0{\cdot}000938\,c^2.$$

[1] Berl. Ber., 21, S. 2586.

[2] Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen (1894), S. 454.

Digitized by Google

Sehen wir von den Sonnenthal'schen[1] Versuchen ab, die sich bloss auf verdünnte Lösungen erstrecken, so lässt sich aus der Thomsen'schen und Schütt'schen Formel conform der Schluss ziehen, dass die durch Änderung der Concentration bedingte Änderung der specifischen Drehung einer Curve zweiten Grades entspricht. Inwieweit diese Annahme richtig ist, sollen unsere Versuche darthun.

Bezüglich der Details der Ausführung sei auf unsere früheren Mittheilungen hingewiesen. Die verdünntesten Lösungen wurden in einem Rohre von 0·5 *m* Länge, solche von mittlerer Concentration im Rohre von 0·3 *m*, die concentrirteste in einem 0·1 *m* langen Rohre beobachtet. In der nachstehenden Tabelle II, welche die specifische Drehung für das krystallwasserhaltige Salz angeführt enthält, findet sich der beobachtete Drehungswinkel auf 0·1 *m* umgerechnet, während in der Tabelle III die specifische Drehung für das krystallwasserfreie Salz angegeben ist.

Tabelle II.

Nr.	Procentgehalt an $K_2C_4O_6H_4+{}^1/_2H_2O$	Specifisches Gewicht der Lösungen $\frac{20°}{4°}$ C.	Optische Constanten	
			$\alpha_D^{20°}$ für 0·1 *m* Länge	$[\alpha]_D^{20°}$
1	0·7056	1·00281	0·1846	26·09
2	1·3297	1·00678	0·3500	26·14
3	2·7278	1·01575	0·7306	26·36
4	5·4261	1·03294	1·4976	26·72
5	8·0047	1·04995	2·2753	27·07
6	9·2027	1·05773	2·6473	27·20
7	12·3927	1·07945	3·6710	27·44
8	16·2734	1·10622	4·9873	27·71
9	19·4000	1·12845	6·1103	27·91
10	21·8327	1·14637	7·015	28·03
11	26·1245	1·17851	8·701	28·26
12	27·8732	1·19212	9·422	28·36
13	33·2204	1·23417	11·728	28·61
14	40·6297	1·29686	15·156	28·76
15	50·3892	1·38367	20·214	28·99
16	55·5574	1·43452	23·193	29·10

[1] Monatshefte für Chemie, 1891, 12, 612.

Digitized by Google

Tabelle III.

Procentgehalt an $K_2C_4H_4O_6$	$[\alpha]_D^{20°}$
0·6786	27·13
1·2788	27·18
2·6234	27·42
5·2183	27·78
7·6981	28·15
8·8502	28·28
11·9181	28·54
15·6501	28·81
18·6567	29·02
20·9965	29·14
25·1239	29·39
26·8056	29·48
31·9481	29·74
39·0736	29·91
48·4593	30·15
53·4296	30·26

C. Discussion der Versuche.

Trägt man die gefundenen Werthe für den Procentgehalt und die specifische Drehung in ein Coordinatennetz ein, so ergibt sich, dass die Drehungslinie im Gegensatze zu der Annahme von Thomsen und den Resultaten der Schütt'schen Versuche keine Curve zweiten Grades, sondern eine dreimal gebrochene gerade Linie ist, wie die Tabelle am Schlusse dieser Abhandlung zeigt. Dies gilt sowohl für das direct der Untersuchung unterzogene krystallwasserhaltige Salz, wie für die durch Rechnung ermittelten Werthe, die sich auf das wasserfreie Salz beziehen, und zwar tritt der geradlinige Verlauf bei der graphischen Construction dieser berechneten Werthe deutlich hervor. Übrigens ergibt eine einfache mathematische Erwägung, dass im Hinblick darauf, als sich bei der Umrechnung des krystallwasserhaltigen auf das wasserfreie Salz sowohl die Procentgehalte, als die

Digitized by Google

dazu gehörigen specifischen Drehungen proportional ändern, die Umrechnung wieder zu einem geradlinigen Verlauf führen muss.

Den Gleichungen von Thomsen und Schütt liegt also ein Pseudoisallaktismus zu Grunde; thatsächlich ist die Drehungslinie der Kaliumtartratlösungen parisallaktisch, und zwar viertheilig. Die Gleichungen für die einzelnen Äste, die Abweichung der Rechnung von der Beobachtung, die meist nur gering ist, sowie die Durchschnittspunkte der Äste sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procentgehalt an $K_2C_4O_6H_4$	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	$[\alpha]_D^{20}$ gefunden	$[\alpha]_D^{20}$ Differenz	Durchschnittspunkt
1—9	$27\cdot03+0\cdot1453\,p$	0·6786	27·13	27·13	0·00	
		1·2788	27·21	27·18	−0·03	
		2·6234	27·41	27·42	+0·01	
		5·2183	27·79	27·78	−0·01	
		7·6981	28·15	28·15	0·00	
		8·8502	28·316	28·28	−0·04	9·03
9—17	$27\cdot69+0\cdot07123\,p$	11·9181	28·54	28·54	0·00	
		15·6500	28·80	28·81	+0·01	
		18·6567	29·03	29·02	−0·01	circa 17·2
17—30	$27\cdot91+0\cdot05853\,p$	20·9965	29·199	29·14	−0·06	
		25·1239	29·38	29·39	+0·01	
		26·8056	29·48	29·48	0·00	
30—54	$28\cdot95+0\cdot02483\,p$	31·9481	29·74	29·74	0·00	
		39·0736	29·92	29·91	−0·01	
		48·4593	30·15	30·15	0·00	30·84
		53·4296	30·276	30·26	−0·02	

Vergleicht man die von uns gefundenen Zahlen mit den bisher publicirten Werthen, so ergibt sich, dass Landolt's eine Bestimmung mit unseren gut übereinstimmt. Er fand für die

Digitized by Google

Concentration 11·879 $[\alpha] = 28 \cdot 48$, während wir für $C = 9 \cdot 3611$ $[\alpha] = 28 \cdot 28$, für C von $12 \cdot 8649$ $\alpha = 28 \cdot 53$ fanden. Nimmt man an, dass innerhalb dieses Concentrationsintervalles die specifische Drehung sich geradlinig ändert, was ja der Wahrheit sehr nahe kommt, so berechnet sich nach der Interpolation des Landolt'schen Concentrationsgrades 28·46, ein Werth, der mit dem von Landolt beobachteten 28·48 sehr gut übereinstimmt.

Die Thomsen'schen Werthe liegen sämmtlich höher als die unseren; dies mag seine Erklärung darin haben, dass seine Lösungen nicht ganz frei von Kaliumhydrotartrat waren, was Thomsen selbst zugibt, da er seine Lösungen durch Titration bereitete. Die Schütt'schen Zahlen zu discutiren unterlassen wir; directe Beobachtungen hat er nicht ausgeführt; die berechnete Formel ist demnach für subtile Fragen kaum zu verwenden. Die Sonnenthal'schen Zahlen halten wir für unrichtig; solch niedrige Werthe, wie sie Sonnenthal angibt, haben wir, soweit seine und unsere Concentrationen zusammenfallen, niemals erhalten.

Wir haben früher erwähnt, dass die Linie, welche sich aus den Beobachtungen über das optische Drehungsvermögen des Kaliumtartrats ergibt, viertheilig ist, somit drei Durchschnittspunkte aufweisen muss. Zwei derselben liessen sich sowohl durch graphische Construction,[1] als auch durch Rechnung (vergl. Tabelle IV) mit aller Schärfe feststellen; nicht so der dritte; hier bilden die aufeinander stossenden Linien einen so stumpfen Winkel, dass ihre Abweichung von einander bei dem kleinen Massstabe, den wir in Tafel I einhalten mussten, nur bei genauer Betrachtung erkennbar ist. Unter solchen Verhältnissen spielen die kleinsten Versuchsfehler eine Rolle, und es ist nicht möglich, durch Rechnung zu einer verlässlichen Zahl für den Durchschnittspunkt zu gelangen. Wir haben es deshalb für richtiger gehalten, die Stelle, an welcher der Knick fallen muss, nur beiläufig anzugeben, nämlich bei circa 17%.

Es erübrigt noch, jener Thatsache zu gedenken, die wir bereits im Anfange dieser Abhandlung erwähnten, dass nämlich

[1] Vergleiche die Tafel am Schlusse dieser Abhandlung.

Digitized by Google

das Kaliumtartrat im Gegensatz zu unseren Beobachtungen über Nicotin und Weinsäure, beim Lösen in Wasser kein Maximum der Volumcontraction zeigt. Hier schreiten vielmehr die Volumänderungen in dem Sinne fort, dass in dem Maasse, als die Concentration zunimmt, auch die Volumcontraction sich allmälig vermehrt. Man darf jedoch dabei nicht übersehen, dass uns für die bei unseren Beobachtungen gewählte Tempeperatur durch die Löslichkeitsverhältnisse des Salzes gewisse Grenzen gezogen waren. Es ist ohneweiters einleuchtend, dass, weil bei den Lösungen des Kaliumtartrats Contractionen stattfinden, zwischen den Lösungen 0 und 100° (ideell genommen), die keine Contraction aufweisen können, irgendwo ein Maximum der Contraction liegen müsse. Wenn dies noch nicht bei der äussersten von uns durchgeführten Concentration geschieht, so muss dies bei Lösungen von noch höherem Procentgehalt als 53° stattfinden. Der Theil der wirklich eruirbaren Drehungslinie ist demnach gleichsam bloss dasjenige, was die Drehungslinie der Weinsäure unterhalb 15% geboten hat.

Die vorliegenden Beobachtungen an Kaliumtartratlösungen, sowie Untersuchungen, die wir mit Natriumtartrat durchführten,[1] haben zu Ergebnissen geführt, welche Anfangs im Gegensatze zu dem von uns für Lösungen des Rubidiumtartrats angegebenen Verhalten zu stehen schienen. Wir glaubten ursprünglich, dass die bei der Berechnung der Volumänderungen beobachtete Differenz in dem Verhalten dieser verschiedenen Salze auf Rechnung des Krystallwassergehaltes zu setzen sei. Es sind ja bekanntlich Kalium- und Natriumtartrat noch nicht in wasserfreien Krystallen erhalten worden, während man bei dem Rubidiumtartrat bisher nur die wasserfreie Krystallform kennt.

Bei nochmaliger genauer Durchsicht der Versuchsergebnisse stellte sich jedoch heraus, dass sich durch ein Versehen bei der Berechnung des specifischen Gewichtes des Rubidiumtartrats ein Rechenfehler eingeschlichen hat; dasselbe beträgt nicht, wie wir in unserer diesbezüglichen Abhandlung[2]

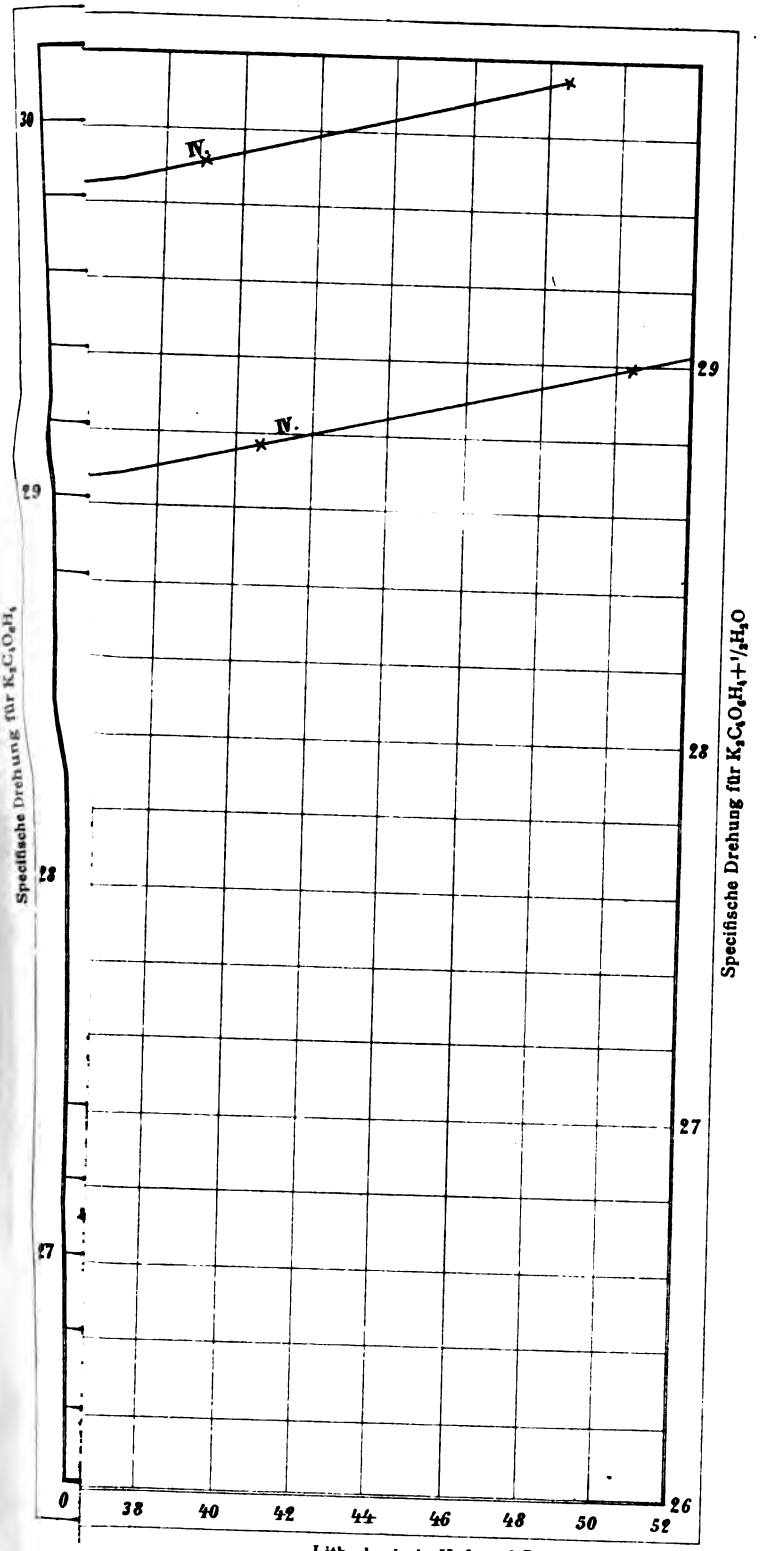
[1] Die diesbezüglichen Versuche sind bereits abgeschlossen, und wir werden demnächst in der Lage sein, über dieselben zu berichten.

[2] Monatshefte für Chemie, 1897.

Digitized by Google

angegeben haben, 3·538, sondern 2·658, und dieser Rechenfehler musste naturgemäss einen Einfluss üben und eine Verschiebung der ermittelten Zahlen für die Volumverhältnisse zur Folge haben. Es ergibt sich nunmehr, dass bei Rubidiumtartrat keine Dilatation, sondern eine Contraction auftritt, wodurch die Analogie in dem Verhalten dieses Salzes mit jenem des Kaliumtartrats und, wie wir gleich hervorheben können, auch des Natriumsalzes vollständig hergestellt ist. Die Richtigkeit der für die polarimetrischen Untersuchungen ermittelten Werthe ist durch den erwähnten Fehler nur unwesentlich tangirt. Wir werden übrigens demnächst noch Veranlassung haben, auf das Rubidiumtartrat zurückzukommen und behalten uns vor, bei dieser Gelegenheit die nöthige Correctur der Volumzahlen nachzutragen.

Digitized by Google



Lith. der k. k. Hof- und Staatsdruckerei.

). 1898.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen

(V. Mittheilung)

von

Richard Přibram und **Carl Glücksmann.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

(Mit 1 Tafel.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 5. Mai 1898.)

Im Anschluss an unsere Mittheilung über das Kaliumtartrat[1] theilen wir im Folgenden die Ergebnisse der volumetrischen und polarimetrischen Untersuchung der wässerigen Lösungen von Natriumtartrat mit.

Auch bei den Natriumtartratlösungen lässt sich kein Maximum der Contraction innerhalb der erreichbaren Concentrationen nachweisen; alle Lösungen erleiden eine Volumcontraction, die um so grösser wird, je concentrirter die Lösung ist.

Wie jedoch bereits bekannt, verhält sich das Natriumtartrat in polarimetrischer Hinsicht umgekehrt wie das Kaliumsalz, da hier die specifische Drehung um so kleiner wird, je mehr die Concentration zunimmt.

Versuche mit wässerigen Natriumtartratlösungen.

Das zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen verwendete Salz wurde durch Neutralisation von Ätznatron mit

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, XIX, 161 ff.

Digitized by Google

Weinsäure und Ausfällen des Salzes mit Alkohol nach der Vorschrift von Thomsen[1] dargestellt. Die durchgeführte Analyse ergab die Reinheit des Präparates.

0·3926 *g* der über Schwefelsäure getrockneten Kryställchen hinterliessen nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Glühen 0·2418 *g* Na_2SO_4, entsprechend 0·07832 *g* Natrium, d. h. 19·95%. Die Theorie verlangt 20·00%.

Bezüglich der Details der Darstellung der Lösungen verweisen wir auf unsere früheren Mittheilungen.

A. Volumetrische Versuche.

Der Berechnung der Volumänderungen beim Lösen des Natriumtartrates in Wasser legten wir die Grössen für das specifische Gewicht des Salzes $s_{20/4} = 1{\cdot}818$ und für das Wasser $s_{20/4} = 0{\cdot}9983$ zu Grunde.

Die Constanten, aus denen wir die vorstehende Zahl für das specifische Gewicht des Salzes berechneten, lauten:

Gewicht des lufttrockenen Salzes	3·9191
Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols bei 20°	24·0377
Specifisches Gewicht des Toluols bei 20°/4°	0·8666
Gewicht des das Pyknometer anfüllenden Toluols nach Beschickung des Pyknometers mit Salz	22·1695

Das Toluol löst das Salz auch spurenweise nicht auf.

Buignet[2] fand als specifisches Gewicht des Natriumtartrats den Werth 1·794.

Nachstehende Tabelle zeigt, dass der Verlauf der Volumänderung bei Natriumtartratlösungen dem bei Kaliumtartrat beobachteten ganz analog ist.

---

[1] Journal für prakt. Chemie (1886), N. F., Bd. 34, S. 77.

[2] Beilstein, Handbuch der organ. Chemie, 3. Aufl., 1. Bd., S. 791. Eine Angabe über die Temperatur, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde, findet sich weder in dem genannten Werke, noch in dem in dem Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie (1861, Bd. 14, S. 15) enthaltenen Referate über die Arbeit von Buignet.

Digitized by Google

Tabelle I.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht		Thatsächliches Volum statt 100
	beobachtet bei $\frac{20°}{4°}$ C.	berechnet unter der Voraussetzung der Unveränderlichkeit der Volumina	
33·576	1·21559	1·17639	96·775
26·803	1·16846	1·13553	97·182
21·643	1·13381	1·10625	97·569
18·065	1·10973	1·08682	97·936
13·500	1·08056	1·06300	98·375
10·180	1·05987	1·04633	98·722
8·046	1·04671	1·03588	98·965
5·876	1·03341	1·02547	99·231
2·9049	1·01555	1·01155	99·606
0·7183	1·00248	1·00154	99·906

B. Polarimetrische Untersuchungen.

Über das optische Verhalten des Natriumtartrats liegen Untersuchungen von Landolt, Krecke, Hesse vor. In neuerer Zeit (1886) hat Th. Thomsen[1] ausführliche Mittheilungen über diesen Gegenstand gemacht und in seiner Abhandlung die ältere Literatur kritisch berücksichtigt. Die eingehenden Untersuchungen Thomsen's vereinfachten unsere Aufgabe, weil wir uns darauf beschränken konnten, bloss ergänzend vorzugehen, da das von Thomsen verwendete Salz nach seiner Analyse sich als chemisch rein erwies. Es galt bloss, die von Thomsen für das specifische Drehungsvermögen angegebene Gleichung

$$(M_D)^2 = 60·56 - 0·04647\,p - 0·002216\,p^2$$

durch experimentelle Prüfung in dem Sinne zu verificiren, ob der Verlauf der Drehung einer Curve entspricht oder ob, nach Analogie des Verhaltens des Kaliumtartrats, die Linie, welche die Drehung zur Darstellung bringt, aus mehreren sich schneidenden Geraden bestehe.

Die verdünntesten Lösungen wurden in einem Rohre von 0·5 *m* Länge, die von mittlerer Concentration in einem solchen von 0·3 *m*, die concentrirtesten in einem Rohre von 0·1 *m*

[1] Journal für prakt. Chemie, N. F., Bd. 34, S. 74.

[2] M_D = Moleculare Drehung.

Digitized by Google

Länge beobachtet. In der nachstehenden Tabelle II findet sich der beobachtete Drehungswinkel auf 10·0 *m* umgerechnet, gleichzeitig mit der Angabe der dazu gehörigen specifischen Drehung. Tabelle III enthält die entsprechenden Grössen für die äquivalenten Mengen wasserfreien Salzes.

Tabelle II.

Procentgehalt	Specifisches Gewicht $\frac{20°}{4°}$ C.	Concentration $\frac{20°}{4°}$ C.	α für 10·0 *m* umgerechnet	$[\alpha]_D^{20}$
33·576	1·21559	40·815	1001·6	24·54
26·803	1·16846	31·318	785·3	25·07
21·643	1·13381	24·539	624·9	25·46
18·065	1·10973	20·047	513·9	25·63
13·500	1·08056	14·588	377·3	25·86
10·180	1·05987	10·789	280·7	26·02
8·046	1·04671	8·422	220·0	26·12
5·876	1·03341	6·072	158·66	26·13
2·9049	1·01555	2·950	77·16	26·15
0·7183	1·00248	0·720	18·84	26·16

Tabelle III.

Procentgehalt	Concentration $\frac{20°}{4°}$ C.	$[\alpha]_D^{20}$
28·321	34·427	29·09
22·608	26·417	29·73
18·255	20·698	30·19
15·237	16·909	30·39
11·387	12·304	30·66
8·5866	9·101	30·84
6·7866	7·104	30·97
4·9563	5·122	30·98
2·4502	2·488	31·01
0·6059	0·607	31·02

Trägt man die Werthe für den Procentgehalt und die correspondirende specifische Drehung in ein Coordinatennetz ein (vergl. die Tafel am Schlusse der Abhandlung), so ergibt

Digitized by Google

sich, dass im Gegensatze zu Thomsen's Annahme, die Drehungslinie eine zweimal gebrochene Gerade darstellt, somit dreitheilig (parisallaktisch) ist. Die für die einzelnen Theile dieser Linie geltenden Formeln, sowie die entsprechenden Durchschnittspunkte sind in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellt, und zwar enthält Tabelle IV die Angaben für das krystallwasserhaltige, Tabelle V jene für das wasserfreie Salz.

Tabelle IV.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procentgehalt	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	$[\alpha]_D^{20}$ gefunden	$[\alpha]_D^{20}$ Differenz	Durchschnittspunkt %
33—22	$27{\cdot}17-0{\cdot}07825\,p$	33·576	24·54	24·54	0·00	
		26·803	25·07	25·07	0·00	22·57
		21·643	25·45	25·46	+0·01	
		18·065	25·63	25·63	0·00	
22—8	$26{\cdot}52-0{\cdot}04946\,p$	13·500	25·85	25·86	+0·01	
		10·180	26·02	26·02	0·00	
		8·046	26·12	26·12	0·00	circa 8·1
		5·876	26·13	26·13	0·00	
8—0·7	$26{\cdot}164-0{\cdot}00581\,p$	2·9049	26·15	26 15	0·00	
		0·7183	26·16	26·16	0·00	

Tabelle V.

Intervall %	Formel für $[\alpha]_D^{20}$	Procentgehalt	$[\alpha]_D^{20}$ berechnet	$[\alpha]_D^{20}$ gefunden	$[\alpha]_D^{20}$ Differenz	Durchschnittspunkt %
28—19	$32{\cdot}30-0{\cdot}1138\,p$	28·231	29·09	29·09	0·00	
		22·608	29·73	29·73	0·00	19·09
		18·255	30·19	30·19	0·00	
		15·237	30·39	30·39	0·00	
19 bis 6·7	$31{\cdot}42-0{\cdot}06766\,p$	11·387	30·65	30·66	+0·01	
		8·5866	30·84	30·84	0·00	
		6·7866	30·96	30·97	+0·01	
		4·9563	30·98	30·98	0·00	6·755
6·7 bis 0·6	$31{\cdot}025-0{\cdot}00919\,p$	2·4502	31·00	31·01	0·01+	
		0·6059	31·02	31·02	0·00	

Digitized by Google

Die nachstehende Tabelle VI gibt einen Vergleich der nach der Formel von Thomsen berechneten Werthe mit den aus unseren Gleichungen abgeleiteten.

Tabelle VI.

Thomsen's Untersuchung.[1]

Procentgehalt	$[\alpha]_D^{20}$ beobachtet	Berechnet aus der Thomsen'schen Gleichung $[\alpha]_D^{20} = 26{\cdot}33 - 0{\cdot}0202\,p - 0{\cdot}000963\,p^2$	Berechnet aus unseren Gleichungen
36·77*[2]	24·28	24·28	24·29 (Extrapol.)
32·25	24·66	24·67	24·65
22·69	25·34	25·37	25·39
18·40*	25·63	25·63	25·61
13·60	25·82	25·87	25·85
9·20*	26·06	26·06	26·06

Wie man sieht, stehen die von Thomsen ermittelten Zahlenwerthe mit unseren Anschauungen nicht in Widerspruch, sie bieten vielmehr eine Bestätigung unserer Schlussfolgerungen. Dass Thomsen zu der Vorstellung eines einheitlichen Verlaufes der Drehungslinie gelangte, ist dadurch zu erklären, dass er nur wenige Lösungen von relativ weit auseinander liegenden Concentrationen untersuchte. Durch unsere Untersuchungen ist der Verlauf der Drehungslinie des Natriumtartrats für die Temperatur 20° C. und gelbes Licht nunmehr festgestellt, und zwar ist derselbe nicht einheitlich, sondern die betreffende Linie ist dreitheilig (parisallaktisch).

Auf eine kritische Besprechung der einschlägigen älteren Arbeiten, die bereits in Thomsen's Abhandlung enthalten ist,

---

[1] Thomsen hat ausser den im Vorstehenden angeführten sechs Lösungen noch eine Lösung von 3·07% untersucht. Da die Bestimmung des specifischen Gewichtes dieser Lösung wohl nicht richtig sein dürfte, so haben wir die betreffenden Werthe in die obige Zusammenstellung nicht aufgenommen.

[2] Die mit * bezeichneten Lösungen wurden von Thomsen bei der Berechnung seiner Formel zu Grunde gelegt.

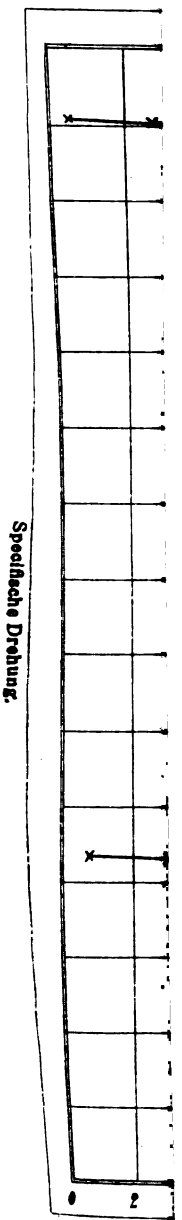
Digitized by Google

glauben wir hier umso mehr verzichten zu können, als unsere Zahlenwerthe sich an die von Thomsen ermittelten sehr gut anschliessen. Von neueren Untersuchungen wäre nur die Arbeit von v. Sonnenthal noch zu erwähnen. Seine Beobachtungen differiren von den unseren wohl nicht so erheblich, wie wir dies bei dem Kaliumtartrat constatirten. Während er aber für die Concentration von 2·2% einen höheren Werth für die specifische Drehung fand als für eine Lösung von 0·5%, haben wir bei unseren Untersuchungen eine solche Abnahme nicht beobachten können, vielmehr liegen alle für das Intervall 8 bis 0·4% ermittelten Werthe in einer mit der Verdünnung ansteigenden Geraden. In Folge dessen entfällt das von Sonnenthal für die Lösung von 0·4% angenommene Minimum der specifischen Drehung.

Digitized by Google

Digitized by Google

R. Přibr



Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

AISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. V. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XII. SITZUNG VOM 5. MAI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte: 106. Bd., Abth. I., Heft VIII—X (October bis December 1897).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben übersendet eine V. Mittheilung der Arbeiten von Prof. Dr. Richard Přibram und Carl Glücksmann aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz: »Über den Zusammenhang zwischen Volumänderung und dem specifischen Drehungsvermögen activer Lösungen«.

Das w. M. Herr Prof. Dr. F. Lippich übersendet eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität Prag ausgeführte Arbeit des Privatdocenten Dr. Josef Ritter von Geitler: »Über die Verschiedenheit der physikalischen Natur der Kathodenstrahlen und der Röntgenstrahlen«.

Das c. M. Herr Prof. C. Senhofer übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität zu Innsbruck von Dr. K. Hopfgartner, betitelt: »Beitrag zur Kenntniss der Alkaloide von *Macleya cordata* R. Br.«.

Herr Carl Czerny in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, welches die Aufschrift führt: »(44) Eine neue wissenschaftliche Idee auf dem Gebiete der Kraft und ihrer Gewinnung für praktische Zwecke«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Prof. G. v. Escherich erstattet einen kurzen Bericht über den Stand der Arbeiten, betreffend die »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften«. Nach den Mittheilungen der Redaction für dieses Werk sind drei Artikel des ersten Bandes bereits gedruckt, und die sämmtlichen übrigen, für diesen Band bestimmten liegen schon für den Druck bereit.

Digitized by Google

Beitrag zur Kenntniss der Alkaloide von Macleya cordata R. Br.

von

K. Hopfgartner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k.k. Universität zu Innsbruck.

(Mit 1 Textfigur.)

Das Pflanzenmaterial zur Gewinnung der beiden Alkaloide stammte aus dem hiesigen botanischen Garten, dessen Vorstand, Herrn Prof. Dr. Heinricher, ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank ausspreche.

Die in Japan einheimische,[1] zu den Papaveraceen gehörige *Macleya cordata* erreichte auch hier im Garten die Höhe von mehr als 2 *m*. Indessen wurden zur Gewinnung der Basen doch meist jüngere, eigens zu diesem Zweck angebaute Pflanzen verwendet. Die Ernte geschah im Juli zu Beginn oder während der Blüthezeit. Im Ganzen wurden etwa 130—140 *kg* frischen Materiales, die jeweilige Ernte mehrerer Jahre, verarbeitet, und zwar nur die Stengel und Blätter, nicht aber die Wurzeln.

Über die Alkaloide der Wurzeln von *Macleya cordata* machte im Jahre 1884 Eykman[1] Mittheilungen. Er zog die Wurzeln mit Alkohol aus, dem Schwefelsäure zugesetzt war, und gewann aus diesem Extract Sanguinarin und ein weiteres, von ihm Macleyin genanntes Alkaloid, von dem er eine genaue Beschreibung und Analysen veröffentlichte. Auch eine Anzahl von Salzen der Base charakterisirte er kurz, ohne Analysen bekannt zu machen und wies schon auf die Ähnlichkeit mit dem von Hesse unter den Opiumbasen aufgefundenen Protopin[2] hin.

[1] Eykman, Rec. trav. chim. Pays-Bas, 3, 182.

[2] Ann. Suppl. 8, 318.

Digitized by Google

Später stellte dann E. Schmidt[1] die Gründe zusammen, welche für die Identität der beiden Basen sprechen. Obschon aber Protopin bei den auf E. Schmidt's Veranlassung unternommenen Arbeiten mehrfach in anderen Papaveraceen gefunden wurde: von Selle[2] in *Chelidonium majus*, von Tietz und König[3] in den Wurzeln von *Sanguinaria canadensis*, von Dankwortt in *Escholtzia californica*, während seine Gegenwart in *Stylophoron diphyllum* von Selle[4] wenigstens vermuthet werden konnte — blieb das Protopin doch ein seltenes, wenig bekanntes Alkaloid, von dessen Constitution nur durch Selle[5] festgestellt ist, dass es keine nach Zeisel's Verfahren abspaltbare Methoxylgruppen enthält. Es schien daher nützlich, nach dieser Richtung hin Versuche damit anzustellen.

Eine weitere, im Laufe dieser Untersuchung in der *Macleya cordata* aufgefundene Base dürfte identisch sein mit dem von Selle[6] unter den Restalkaloiden bei der Chelidoningewinnung aus *Chelidonium majus* entdeckten und später von Tietz und König[7] auch aus *Sanguinaria canadensis* isolirten β-Homochelidonin und scheint in den Wurzeln der *Macleya* nicht, oder doch nur in verschwindender Menge vorzukommen, da Eykman sie nicht erwähnt. Dagegen konnte von dem Sanguinarin, das Eykman in den Wurzeln fand, aus den oberirdischen Theilen der *Macleya*, wenigstens bei dem angewendeten Verfahren, nichts gewonnen werden.

Die Art der Darstellung der Alkaloide musste sich den zu diesem Zwecke zur Verfügung stehenden Einrichtungen anpassen. Die Pflanzen wurden gleich nach der Ernte im frischen Zustande verarbeitet, nämlich zerhackt und in einem Bottich mit heissem Wasser übergossen, das mit Salzsäure angesäuert war. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit mit dem Heber abgezogen, die Pflanzenmasse portionenweise ausgepresst, der

---

[1] Arch. Pharm. 231, 136.
[2] Arch. Pharm. 228, 441.
[3] Arch. Pharm. 231, 136.
[4] Arch. Pharm. 228, 96.
[5] Arch. Pharm. 228, 441.
[6] Arch. Pharm. 228, 441.
[7] Arch. Pharm. 231, 136.

Digitized by Google

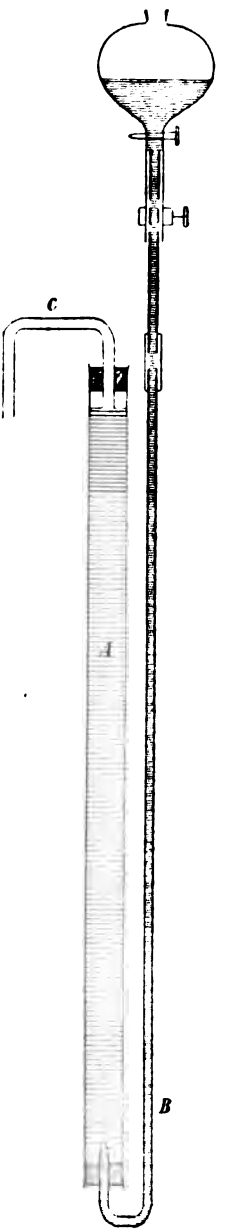
Pressrückstand nochmals mit schwach salzsaurem Wasser ausgelaugt und abgepresst und endlich dieses Verfahren noch ein drittes Mal wiederholt.

Die so gewonnenen Auszüge wurden bis auf ein kleines Volumen, 3 bis 4 *l*, abgedampft, von den ausgeschiedenen braunen, zähen Massen abgegossen, so lange die Flüssigkeit noch heiss war, und nach dem Erkalten mit dem mehrfachen Volumen starken Alkohols versetzt. Von der entstandenen reichlichen Fällung wurde die alkoholische Lösung abgezogen und der Niederschlag noch mehrmals mit je 2 *l* Alkohol durchgearbeitet. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde die zurückgebliebene wässerige Lösung mit Kalilauge alkalisch gemacht. Dabei entstand eine hellbraune Fällung, die aber sehr schwer abzufiltriren war, da sie die Filter rasch verstopfte. Der Versuch, die ausgeschiedenen Alkaloide aus der Flüssigkeit unmittelbar mit Äther auszuschütteln, wurde auch sehr bald aufgegeben, weil sich dabei ungemein schwer abtrennbare Emulsionen bildeten und überdies der Äther jedesmal nur wenig aufnahm. Endlich ergab sich in der Extraction mit Chloroform ein verwendbares Verfahren, wenn dabei die Vorsicht gebraucht wurde, nicht heftig zu schütteln, sondern entweder die beiden Flüssigkeitgn tagelang mittelst eines nur mässig schnell gehenden Rührwerkes in flachen Gefässen durchzumischen oder aber die alkalisch gemachte wässerige Lösung oftmals in einem dünnen, bald in einzelne Tropfen aufgelösten Strahl durch eine hohe Chloroformschicht durchstreichen zu lassen. Dieses letztere geschah in einem Apparat, der dem Lothar Meyer'schen Quecksilberreinigungsapparat[1] nachgebildet war.

In eine etwa 3 *cm* weite, 120 *cm* lange Glasröhre *A* war mittelst eines durchbohrten Korkes unten eine nicht allzuenge, U-förmig gebogene Röhre *B* eingesetzt, deren einer Schenkel eben nur durch den Kork hindurchreichte, während der andere durch eine mittelst Schlauchverbindung angefügte Glasröhre auf ungefähr 2 *m* verlängert war. Das obere Ende der weiten Röhre war ebenfalls mittelst eines durchbohrten Korkes ver-

[1] Ber. 12, 437.

Digitized by Google



schlossen, der eine zweimal rechtwinkelig gebogene Röhre *C* als Abflussröhre trug. Der weite Glascylinder wurde etwa 1 *m* hoch mit Chloroform gefüllt und dann die alkalische Flüssigkeit mit den ausgeschiedenen Alkaloiden, die in einem grossen Scheidetrichter enthalten war, durch die Röhre *B* von unten eintreten gelassen. Durch einen an der Schlauchverbindung angebrachten Schraubenquetschhahn wurde der Flüssigkeitsstrahl so geregelt, dass er sich wenig über der Eintrittstelle in einzelne Tropfen auflöste. Diese nahmen bald linsenförmige Gestalt an, stiegen mit mässiger Schnelligkeit im Chloroform auf und sammelten sich darüber an, um endlich durch *C* abzufliessen. War die gesammte Flüssigkeit in dieser Weise durch das Chloroform hindurchgeschickt, so wurde sie oben wieder aufgegossen und das zwanzigmal wiederholt. Hierauf wurde das Chloroform durch frisches ersetzt und das Verfahren nochmals durchgeführt. Dabei nahm das Extractionsmittel schon nur mehr geringe Mengen von Substanz auf, so dass die Behandlung mit einer dritten Portion Chloroform sicher ausreichend war, um alle dadurch extrahirbaren Substanzen zu gewinnen.

Der nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibende Rückstand war eine gelbliche, harzige Masse, die, so lange noch Reste von Chloroform darin vorhanden waren, zähflüssig blieb, jedoch beim Übergiessen mit Äther krystallinisch wurde.

Digitized by Google

Die ersten so gewonnenen Portionen der Rohalkaloide wurden, um sie farblos zu erhalten, verrieben und mit Thierkohle gemischt im Extractionsapparat mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen, wobei die Hauptmenge der Basen sich als krystallinisches Pulver schon im Kolben des Apparates ausschied. Später wurde diese Methode nicht mehr angewendet, sondern die Basen aus der Chloroformlösung mit viel durch HCl angesäuertem Wasser wieder ausgeschüttelt, durch Zusatz von Kalilauge zur sauren Lösung ausgefällt und sofort mit grösseren Mengen Äthers aufgenommen. Nach einigem Stehen schied sich fast die ganze Menge der Alkaloide in weissen, krystallinischen Krusten ab. Der davon abgegossene Äther hinterliess beim Abdestilliren nur noch eine ziemlich geringe Menge von Basen.

Die derart einer ersten Reinigung unterzogenen Alkoloide, die schon nahezu rein weiss aussahen, wurden insgesammt in Nitrate verwandelt, weil die Trennung des Protopins, dessen Nitrat in Wasser von gewöhnlicher Temperatur sehr schwer löslich ist, von der zweiten Base, deren Nitrat sich leichter löst, so am besten zu gelingen schien.

Aus den mehrfach umkrystallisirten Nitraten wurden dann durch Versetzen mit Kalilauge und Ausschütteln mit Chloroform die freien Basen dargestellt.

Ob in den Mutterlaugen von der Krystallisation der Nitrate, die schliesslich nur mehr schlecht krystallisirten, noch andere Basen in geringerer Menge vorhanden sind, wurde noch nicht ermittelt.

1. Alkaloid I (Macleyin, Protopin).

a) Freie Base.

Dieses Alkaloid wurde, wie erwähnt, schon von Eykman beschrieben. Später untersuchte Selle eine aus *Chelidonium majus* gewonnene, damit höchst wahrscheinlich identische Base. Nur die von beiden Forschern beobachteten Schmelzpunkte differiren etwas. Eykman fand 201°, also fast genau den von Hesse für sein Protopin angegebenen Schmelzpunkt, Selle hingegen 207°. Die von mir direct aus dem mehrmals

Digitized by Google

umkrystallisirten Nitrat gewonnenen Präparate zeigten anfänglich auch bei gut krystallisirten Proben nur 202° uncorr. (Luftbad) und 203° (Glycerinbad). Es trat dabei aber schon geringe Braunfärbung ein. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der freien Base aus Alkohol wurden aber schliesslich schön krystallisirte Präparate vom Schmelzpunkte 207° erhalten, wobei ebenfalls schwache Braunfärbung bemerkbar war.

Eykman beschreibt das Alkaloid als fast unlöslich in Wasser, verdünnten Alkalien und kaltem Alkohol (Löslichkeit etwa 1 : 100), leichter löslich in heissem Alkohol. Äther nimmt von der krystallisirten Substanz nur minimale Mengen auf (Löslichkeit 1 : 1000), hingegen grössere von der frischgefällten. Dieser Überschuss scheidet sich dann in Form von Nadeln oder Prismen wieder ab. Chloroform löst das Alkaloid ziemlich leicht auf (Löslichkeit 1 : 15), namentlich bei höherer Temperatur, und aus dieser Lösung kann durch Zusatz von Äther die Base in schönen, farblosen, tafelförmigen Krystallen erhalten werden. Das Alkaloid selbst ist geschmacklos, seine Salze schmecken bitter mit scharfem Nachgeschmack und hinterlassen auf der Zunge die Empfindung des Kühlenden.

Bei Berührung mit frisch destillirter concentrirter Schwefelsäure färbt sich ein Krystall der Substanz zuerst gelb. Bald sieht man dann violette Schlieren von der festen Partikel ausgehen, während diese selbst sich fast schwarz färbt. Benützt man das Alkaloid in Pulverform zu dieser Reaction, so wird es ebenfalls rasch gelb und die Säure nimmt schnell eine schön violette Farbe an, die nach einiger Zeit, besonders bei mässigem Erwärmen, in Grasgrün übergeht. Zuletzt tritt eine braungelbe Färbung auf und dann nahezu vollständige Entfärbung. Dämpfe von Salpetersäure bewirken eine prachtvolle ultramarinblaue Färbung. Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salpetersäure liefert eine schön blaue Färbung, die bei Verwendung von etwas mehr Salpetersäure tiefgrün wird und bald ins Braune übergeht. Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1·2 löst das Macleyin farblos, Säure vom specifischen Gewicht 1·34 bewirkt gelbliche Färbung.

Schwefelsäure mit Ferrisulfatgehalt löst das Alkaloid mit ganz ähnlichen Farbenerscheinungen, wie die reine Säure.

Digitized by Google

Zusatz von Kaliumbichromat zur Schwefelsäure bewirkt intensiv blaue Färbung, Zusatz von Molybdänsäure dunkelpurpurne, blaue und grünliche Färbungen. Eisenchlorid mit Ferricyankalium wird nicht reducirt und Eisenchlorid allein erzeugt keine Farbenerscheinungen.

Die Salze des Alkaloides sind farblos, wenn die Säure ungefärbt ist; krystallisiren im Allgemeinen gut und geben mit den gebräuchlichen Alkaloidreagentien Niederschläge.

Dieser Beschreibung Eykman's ist nur wenig hinzuzufügen. Die Base ist ziemlich schwer löslich in Schwefelkohlenstoff und Benzol, sehr schwer in Petroleumäther. Am schönsten krystallisirt sie aus einer Mischung von wenig Chloroform mit Alkohol in Form farbloser, glänzender, vierseitiger Prismen, indessen sind auch die Krystallisationen aus reinem Alkohol gut ausgebildet. Die ätherische Lösung des frisch gefällten Alkaloides schied den Überschuss nach einiger Zeit in Form eines feinen, an den Wänden des Gefässes haftenden, krystallinischen Pulvers ab. Auf befeuchtetes rothes Lakmuspapier gebracht, färbt es dieses nur langsam blau, neutralisirt jedoch Säuren vollkommen, so dass die Lösungen seiner Salze blaues Lakmuspapier nicht röthen. Kalilauge scheidet die Base als weissen, amorphen Niederschlag ab, ebenso Ammoniak. Bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit wird die Fällung jedoch krystallinisch.

Die Farbenreaction mit reiner Schwefelsäure wurde in Übereinstimmung mit der Beschreibung Eykman's gefunden. Mit salpetersäurehaltiger Schwefelsäure (Erdmann'schem Reagens) werden die Körnchen des Pulvers für kurze Zeit gelb, dann folgt eine vorübergehende braune Mischfarbe und die Säure wird hierauf prachtvoll blau und endlich nach dem Verschwinden einer olivgrünen Mischfarbe rein grün. Erst nach langer Zeit tritt bei Zimmertemperatur unter Abscheidung eines Niederschlages fast völlige Entfärbung der Säure ein. Mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure färben sich die Körnchen des pulverförmigen Alkaloides für ganz kurze Zeit gelb, dann tritt rasch eine schön rothviolette Farbe der Säure auf, die nach längerer Zeit durch braune Übergangsfarben in Olivgrün übergeht. Auch hier tritt dann wieder nach mehreren Stunden unter

Digitized by Google

Bildung eines schwach gefärbten Niederschlages fast gänzliche Entfärbung der Säure ein.

Verrührt man das Nitrat der Base mit Schwefelsäure, so tritt sofort eine Grünfärbung der Körnchen auf, die bei der sehr rasch eintretenden Auflösung durch olivgrüne Mischfarben schnell in Gelbbraun übergeht.

Die Base verliert beim Erhitzen auf 100° nichts an Gewicht.

Bei der Elementaranalyse wurden aus

1. 0·339 *g* lufttrockener Substanz 0·841 *g* CO_2 und 0·166 *g* H_2O erhalten.
2. 0·312 *g* der Base gaben, mit Kupferoxyd gemischt, bei der Verbrennung 0·775 *g* CO_2 und 0·153 *g* H_2O.

Ein blinder Versuch mit einer gleichen Menge CuO hatte als Wassergehalt des Oxydes 0·003 *g* ergeben, welche Menge von der gefundenen Wassermenge abgezogen wurde.

Es ergibt sich demnach:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 = 353$
	1.	2.	
C.....	67·66	67·74	67·98
H.....	5·44	5·34	5·38

Das Alkaloid enthält keine nach Zeisel's Verfahren abspaltbare Methoxylgruppe.

Das Moleculargewicht der Base wurde nach der Siedemethode bestimmt. Als Lösungsmittel diente Chloroform, dessen Constante zu 36·6 in Rechnung gesetzt wurde. 0·853 *g* Substanz, in 30·77 *g* Chloroform gelöst, bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0·273°, woraus sich als Moleculargewicht 372 ergibt. Dadurch wird das aus den Analysenresultaten als einfachstes berechnete Moleculargewicht von 353 entsprechend der Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ gestützt und eine Verdoppelung ausgeschlossen.

Das Alkaloid ist optisch inactiv, wenigstens konnte mit einem der gewöhnlichen kleineren Halbschattenapparate weder

Digitized by Google

bei einer $2^1/_2$ procentigen Chloroformlösung der Base, noch bei einer gesättigten wässerigen Lösung des Chlorhydrates eine Drehung der Polarisationsebene beobachtet werden.

Von den Salzen des Protopins hat Eykman mehrere kurz beschrieben. Analysen liegen jedoch von einfachen Salzen nicht vor, wohl aber von Tietz und König ausgeführte der Platin- und Golddoppelsalze. Es wurde daher das Nitrat und das Chlorhydrat der Base genauer untersucht.

b) Salpetersaures Salz.

Das salpetersaure Salz, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser von gewöhnlicher Temperatur zur Reingewinnung des Alkaloides diente, ist ein weisses, leichtes Pulver, das unter dem Mikroskop als aus Kryställchen bestehend, erkennbar ist. In heissem Wasser ist es leichter löslich und krystallisirt beim Erkalten aus. Alkohol löst es ebenfalls. Eine angenäherte Bestimmung der Löslichkeit in Wasser, wobei die in der Wärme bereitete Lösung tagelang unter constanter Bewegung und oftmaligem heftigen Schütteln bei 7° mit den ausgeschiedenen Krystallen in Berührung blieb, ergab, dass 17·076 *g* Flüssigkeit 0·024 *g* Substanz enthielten. Also lösen 100 *g* Wasser 0·14 *g* Substanz, oder 1 Theil Nitrat braucht 714 Theile Wasser von 7° zur Lösung.

Das Salz verliert bei 100° nichts an Gewicht. Bei der Elementaranalyse lieferten 0·3065 *g* der Substanz 0·647 *g* CO_2 und 0·137 *g* Wasser, d. h. 57·57% C und 4·97% H.

Zum Zwecke der ruhigen, gleichmässigen Verbrennung wurde das Salz mit Kupferoxyd gemischt und das Gewicht der während des Mischens unvermeidlich von diesem aufgenommenen Wassers durch einen blinden Versuch zu 0·002 *g* ermittelt, welche Zahl von der gefundenen Wassermenge in Abzug gebracht ist.

Die Formel $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3 = 416$ verlangt 57·69% C und 4·81% H.

c) Chlorhydrat.

Nach dem Neutralisiren der Base mit heisser, verdünnter Salzsäure schied sich beim Erkalten der Lösung das Chlor-

Digitized by Google

hydrat in kleinen, derben, sechsseitigen Prismen ab. Es ist in Wasser von gewöhnlicher Temperatur ziemlich schwerlöslich. Als eine in der Wärme bereitete Lösung auf 13° abgekühlt und unter stetem Umschütteln mittelst einer Turbine 16 Stunden lang mit den ausgeschiedenen Kystallen in Berührung gelassen wurde, enthielten 15·428 *g* der Flüssigkeit 0·108 *g* des Salzes.

Daraus ergibt sich, dass 100 Theile Wasser 0·70 Theile Salz in Lösung halten, oder dass 1 Theil des Chlorhydrates 143 Theile Wasser zur Lösung bedarf. Eykman fand die Löslichkeit 1 : 140.

Durch Zusatz von starker Salzsäure zur wässerigen Lösung kann das Salz in Krystallen ausgeschieden werden. Dampft man die neutrale wässerige Lösung auf dem Wasserbade ein, so erhält man keinen krystallinischen, sondern einen amorphen, firnissartigen Rückstand, der in mässig warmem Wasser leicht löslich ist, sich jedoch bald, namentlich beim Umrühren mit dem Glasstab in Kryställchen wieder abscheidet, eine Erscheinung, auf welche schon Eykman hinwies.

Das Chlorhydrat ist auch in Alkohol löslich. Es verliert selbst bei 150° nichts an Gewicht. Bei 180° tritt eine geringe Gewichtsabnahme ein, jedoch gleichzeitig auch Braunfärbung. Dennoch sprechen die Elementaranalysen für die Gegenwart von Wasser. Es ergaben sich folgende Zahlen:

1. 0·3123 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·699 *g* CO_2 und 0·156 *g* H_2O.
2. 0·304 *g* bei 125° getrockneten Salzes lieferten 0·679 *g* CO_2 und 0·145 *g* H_2O.
3. 0·388 *g* lufttrockenen Chlorhydrates 0·864 *g* CO_2 und 0·180 *g* H_2O.
4. 0·241 *g* lufttrockenen Salzes lieferten 0·536 *g* CO_2 und 0·112 *g* H_2O.
5. Aus 0·332 *g* lufttrockener Substanz wurden 0·741 *g* CO_2 und 0·155 *g* H_2O erhalten.
6. 0·3455 *g* lufttrockenen Chlorhydrates gaben 0·768 *g* CO_2 und 0·161 *g* H_2O.
7. 0·3035 *g* bei 100° getrockneten Salzes lieferten nach dem Dumas'schen Verfahren 10·9 cm^3 Stickstoff bei 18° und

Digitized by Google

708·5 *mm* Barometerstand. Bei einem blinden Versuch waren 0·6 cm^3 Gas bei 16·3° und 708·0 *mm* erhalten worden.

8. 0·3080 *g* bei 100° getrockneten Chlorhydrates gaben 0·1121 *g* AgCl.
9. Aus 0·3205 *g* bei 125° getrockneter Substanz wurden 0·116 *g* AgCl erhalten.

Daraus folgt:

In 100 Theilen:

	Gefunden								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C	61·04	60·92	60·73	60·66	60·87	60·62	—	—	—
H	5·55	5·30	5·16	5·16	5·19	5·18	—	—	—
N	—	—	—	—	—	—	3·65	—	—
Cl	—	—	—	—	—	—	—	9·00	8·96

	Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5.HCl+{}^1/_4H_2O = 394$
H	60·91
C	5·20
N	3·55
Cl	9·01

Die Verbrennungen sind mit Material von den verschiedensten Krystallisationen durchgeführt und von der dritten angefangen war die Substanz mit Kupferoxyd gemischt und die durch einen blinden Versuch gefundene, von diesem beim Mischen aufgenommene Wassermenge von 0·003 *g* ist jeweils in Abzug gebracht.

Die Identität dieser *Macleya*-Base mit dem von Selle in *Chelidonium majus* aufgefundenen Ch-Protopin und dem von Tietz und König in *Sanguinaria canadensis* entdeckten S-Protopin einerseits und mit Hesse's Opiumprotopin anderseits wurde, wie erwähnt, schon von E. Schmidt ausgesprochen. Die folgende Zusammenstellung lässt die Berechtigung hiezu trotz einigen abweichenden Angaben insbesondere bei den Farbenreactionen alsbald in die Augen springen, namentlich wenn man berücksichtigt, dass bei der Beschreibung dieser Reactionen die subjective Abschätzung der Farbentöne neben

Digitized by Google

dem Einfluss der Mengenverhältnisse eine gewichtige Rolle spielt und die Angabe oder Hinweglassung der Übergangsfarben mehr oder weniger den Charakter der Willkür trägt.

	Hesse	Eykman	Selle	Tietz und König	Hopfgartner
Die Base ist	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
Schmelzpunkt	202°	201°	207°	207°	207°
Wasser löst	nicht	fast gar nicht	—	nicht	nicht
Alkohol löst	schwer	1 : 100	schwer	schwer	schwer
Äther löst	sehr wenig	1 : 1000	fast gar nicht	sehr wenig	sehr schwer
Äther	nimmt aber die frisch gefällte Base reichlicher auf und scheidet sie krystallinisch nach kurzer Zeit wieder zum grössten Theil ab				
Essigäther löst	—	—	schwer	schwer	ziemlich schwer
Chloroform	löst mässig	1 : 15	mässig leicht	ziemlich leicht	ziemlich leicht
Verdünnte Essigsäure	—	löst	löst leicht	—	löst leicht

Digitized by Google

Verdünnte HCl	löst sehr schwer	1 : 140	löst schwer	löst ziemlich schwer	1 : 143
Verdünnte HNO_3	—	—	löst schwer	—	1 : 714
Verdünnte H_2SO_4	—	ziemlich löslich	schwer löslich	ziemlich schwer löslich	mässig schwer löslich
Concentrirte reine H_2SO_4 färbt	Anfangs gelb, roth, bläulichroth	gelb, schön violett, grasgrün, braungelb, Entfärbung	Körnchen gelb, blauviolett, schmutzigviolett, grün	blauviolett, schmutzigviolett, grün	Körnchen gelb, violett, grün, Entfärbung
Concentrirte reine H_2SO_4 mit Spuren von HNO_3 färbt	—	prachtvoll blau	vorübergehend grün und violett, dann kornblumenblau, schmutzigblau, schön grün	zuerst gelb, blauviolett, blau, grün, gelb	Körnchen gelb, schön blau, rein grün, Entfärbung
Concentrirte H_2SO_4 mit Spuren von MoO_3 färbt	—	dunkelpurpur, blau, grünlich	vorübergehend violett, grün, dann tiefblau, schön grün	prächtig blau, allmälig grün	kurze Zeit gelb, schön rothviolett, olivgrün

Digitized by Google

Die Verschiedenheit der Schmelzpunkte dürfte sich wohl durch die Beobachtung erklären, dass das schon ein Kriterium der Reinheit, die Fähigkeit gut zu krystallisiren, aufweisende, aber noch nicht vollständig von den fremden Beimengungen befreite Protopin mit Vorliebe einen nahe über 200° liegenden Schmelzpunkt zeigt.

Es wurde auch zur Sicherheit noch das Protopin aus Opium in seinen Eigenschaften mit der *Macleya*-Base verglichen, weil Hesse's Angaben ziemlich kurz gehalten sind. Das von Merck bezogene Alkaloid war ein weisses, leichtes Pulver, gab mit concentrirter Schwefelsäure zuerst eine gelbe Färbung, die durch Braungelb in schmutziges Weinroth und endlich rasch in Grün überging, und zeigte den Schmelzpunkt 196°. Nachdem das Präparat in das Chlorhydrat verwandelt war, konnte eine reichliche erste Krystallisation gewonnen werden, die nach einmaligem Umkrystallisiren genau die Formen (sechsseitige Prismen) des Chlorhydrates der *Macleya*-Base zeigte. Die daraus gewonnene freie Base besass nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 207° und die für das Protopin angegebenen Farbenreactionen.

Wenn es demnach durchaus nicht zweifelhaft sein kann, dass die Protopine aus *Opium*, *Chelidonium*, *Sanguinaria* und *Macleya* identisch sind, so ist doch die Formel dieser Base oder vielmehr genauer der Wasserstoffgehalt derselben nicht ebenso sicher festgestellt. Hesse gibt seinem Präparat die Formel $C_{20}H_{19}NO_5$ auf Grund zweier Verbrennungen, welche

C	67·70,	67·71%,
H	5·55,	5·52

geliefert hatten, während diese Formel 67·98% C und 5·38% H verlangt. Es bestünde also eine befriedigende Übereinstimmung. Eykman entscheidet sich zwar nicht endgiltig für eine bestimmte Formel, allein seine Analysen lassen sich ebenfalls mit dem Ausdruck $C_{20}H_{19}NO_5$ am besten in Einklang bringen.

Er fand

C	67·98,	67·64,	67·94%,
H	5·48,	5·46,	5·38

Digitized by Google

Die von mir ausgeführten Verbrennungen stimmen auch dafür. Dabei ist noch zu bemerken, dass die kleine Wassermenge, die beim Mischen der Substanz mit Kupferoxyd von diesem aufgenommen wurde, durch einen blinden Versuch ermittelt und abgezogen wurde, dass daher der Wasserstoffgehalt nicht leicht zu hoch gefunden worden sein kann.

Weniger gut stimmen damit zum Theil die von König bei Protopin aus *Chelidonium* und die von Tietz und König mit Protopin aus *Sanguinaria* gefundenen Werthe:

	Sanguinaria-Protopin				*Chelidonium*-Protopin		
C	67·75	67·92	68·0	68·58	68·58	68·24	68·36
H	5·16	5·23	5·15	4·87	5·34	5·16	5·34

Die Formel $C_{20}H_{17}NO_5$, welche von diesen beiden Herren angenommen wurde, verlangt C = 68·37%, H = 4·84%.

Da indessen bei den ausgeführten Untersuchungen nichts gegen den Ausdruck mit 19 Wasserstoffatomen spricht, so bin ich geneigt, ihn vorzuziehen.

d) Addition von Jodmethyl an Protopin.

Das Alkaloid wurde mit einem reichlichen Überschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohre 2 Stunden lang auf 100° erhitzt. Nach dem Öffnen der Röhre wurde das unverbrauchte Jodmethyl verdunstet und die zurückbleibende gelbliche Masse mit heissem Wasser behandelt. Sie ging dabei schliesslich vollständig in Lösung. Beim Erkalten schieden sich reichlich gelbe Krystalle ab, und zwar dicke, derbe Prismen und daneben sehr wenige kugelige Büschel feiner Nadeln. Diese Letzteren wurden mit der Pincette entfernt und die anderen Krystalle nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Sie sind das Product der Addition von Jodmethyl an die Base.

Bei 100° verliert die Substanz nichts an Gewicht.

1. Bei der Verbrennung wurden aus 0·3915 *g* des Productes 0·728 *g* CO_2 und 0·157 *g* H_2O erhalten. Da auch hiebei die Substanz mit Kupferoxyd gemischt war, so sind die durch einen blinden Versuch ermittelten 0·003 *g* Wasser, welche daher rühren, schon in Abzug gebracht.

Digitized by Google

2. 0·308 *g* des Salzes lieferten 0·145 *g* AgJ.

Daraus ergibt sich:

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{19}NO_5 . CH_3J = 495$
	1	2	
C	50·71	—	50·91
H	4·46	—	4·44
J	—	25·44	25·66

Da sich beim Erkalten des Filtrates von der Jodbestimmung in der Flüssigkeit feine, weisse, seideglänzende Nädelchen zeigten, in welchen das Nitrat der Ammoniumbase vermuthet werden konnte, so wurde durch Umsetzung mit Silbernitrat etwas mehr von der Verbindung hergestellt.

Die nach dem Absaugen und Auswaschen erhaltenen, schwach gelblich gefärbten, verfilzten Krystalle wogen im lufttrockenen Zustand 0·2715 *g* und nahmen bei 5 Stunden lang fortgesetztem Erhitzen auf 100° allmälig bis auf 0·2385 *g* an Gewicht ab.

Diese Menge wurde mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt. Dabei wurden 0·503 *g* CO_2 und 0·116 *g* H_2O erhalten. Auch hier ist das beim blinden Versuch gefundene Wasser mit 0·003 *g* schon abgezogen.

Daraus ergibt sich:

$$H_2O = 12·15\%.$$

Die Formel

$$C_{20}H_{19}NO_5 . CH_3 . NO_3 + 4\,H_2O$$

verlangt für einen Verlust von $3^1/_2$ H_2O eine Abnahme von 12·55%.

Ferner

$$C = 57·52\%, \qquad H = 5·40\%.$$

Die Formel

$$C_{20}H_{19}NO_5 . CH_3 . NO_3 + {}^1/_2H_2O = 439$$

verlangt

$$C = 57·40\%, \qquad H = 5·24\%.$$

Digitized by Google

Bei Behandlung der wässerigen Lösung der Jodverbindung mit feuchtem Silberoxyd trat Abspaltung des Jods ein, erkennbar durch die Bildung von Jodsilber. Aber aus dem Filtrate von diesem und dem überschüssigen Silberoxyd, das stark alkalisch reagirte und gelblich gefärbt war, liess sich kein zur Analyse geeignetes Product gewinnen. Denn nach dem Verdunsten des Wassers im Vacuum über Ätzkalk hinterblieb eine braune, schellackähnliche Masse, die keine Bürgschaft für Reinheit bot. Sie war auch offenbar schon etwas verändert, denn nach dem Auflösen in Wasser gab sie zwar mit Salpetersäure noch eine gewisse Menge einer schwerlöslichen, krystallinischen Verbindung, aber ohne dass die schönen Nädelchen wie bei der ersten Gewinnung des Nitrates erhalten werden konnten. Auch das Jodid krystallisirte nicht mehr schön.

e) Oxydation.

In der Hoffnung, Aufschlüsse über die Constitution des Alkaloides zu erhalten, wurde eine Probe mit Baryumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur in saurer Lösung oxydirt. 1·88 *g* der Base wurden in 200 cm^3 Wasser unter Zusatz von 10 cm^3 concentrirter Schwefelsäure gelöst. Zur Oxydation diente eine Lösung, welche 37·5 *g* Baryumpermanganat in 500 cm^3 Wasser enthielt. Ein Versuch mit Oxalsäure zeigte, dass diese Flüssigkeit nicht genau 1 Atom Sauerstoff pro Liter abzugeben im Stande war, sondern dass 1 cm^3 gleichwerthig mit 0·928 cm^3 einer solchen Lösung war.

Die Oxydationsflüssigkeit wurde in kleinen Antheilen von 1—2 cm^3 zur sauren Lösung des Alkaloides hinzugefügt. Die Entfärbung trat beim Umschütteln lange Zeit fast augenblicklich ein. Nur das entstandene Baryumsulfat war schwach röthlich gefärbt. Bald nach Beginn der Oxydation entwickelte sich auch schon Kohlensäure. Als die Entfärbung der einfallenden Tropfen langsamer stattfand und namentlich eine bräunliche Färbung längere Zeit bestehen blieb, wurde der Zusatz des Permanganats unterbrochen. Es waren bis dahin 135 cm^3 der Lösung verbraucht worden, welche gleichwerthig mit 125·3 cm^3 einer solchen sind, die 1 Atom Sauerstoff pro Liter abgibt, d. h. auf 1 Molekül des Alkaloids 23·5 Atome Sauerstoff. Liess

Digitized by Google

schon dieser sehr grosse Verbrauch an Sauerstoff nicht viel Einblick in den Aufbau des Moleküls erwarten, weil die Zersetzung offenbar sehr weit fortgeschritten war, so wurde diese Vermuthung durch die Untersuchung der Oxydationsproducte noch bestätigt.

Beim Destilliren der durch Filtriren vom Baryumsulfat getrennten sauren Flüssigkeit unter öfterem Ersatz des übergegangenen Wassers wurden sauer reagirende Destillate erhalten, welche vereinigt, mit Baryumcarbonat neutralisirt und zur Trockene abgedampft wurden. Es liessen sich so $1 \cdot 3\,g$ bei 100° getrockneten Baryumsalzes gewinnen. Dasselbe war Baryumformiat, denn als der Salzrückstand in wenig lauwarmem Wasser gelöst und mit überschüssiger concentrirter Silbernitratlösung versetzt wurde, entstand ein im ersten Augenblick weisser, krystallinischer Niederschlag, der sich aber binnen Kurzem schwärzte. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade zersetzte er sich unter Abscheidung von Silber und Entwickelung von Kohlensäure. Aus dem Filtrat vom Silber konnte beim Verdunsten kein Silbersalz einer organischen Säure mehr gewonnen werden.

Den gefundenen $1 \cdot 3g$ Baryumformiat entsprechen $0 \cdot 527g$ Ameisensäure, d. h. $1\,g$ Moleculargewicht des Alkaloides hätte $99\,g$ oder fast genau 2 Moleküle Ameisensäure geliefert. Aus der Abwesenheit höherer Fettsäuren kann wohl der Schluss gezogen werden, dass gesättigte längere Seitenketten wahrscheinlich fehlen.

Da die verbrauchten Sauerstoffatome nicht hinreichten, um alle übrigen, nicht als Ameisensäure abgespaltenen Kohlenstoffatome zu Kohlensäure, beziehungsweise die Wasserstoffatome zu Wasser zu oxydiren, so musste in der Oxydationsflüssigkeit noch auf die Gegenwart anderer Producte gerechnet werden. Es wurde mit Ätzbaryt die Schwefelsäure ausgefällt. Sobald die Reaction alkalisch war, trat deutlicher Geruch nach Methylamin auf. Die flüchtigen Basen wurden abdestillirt. jedoch nicht weiter untersucht und in die zurückgebliebene noch überschüssiges Baryumoxydhydrat enthaltende Flüssigkeit bei Siedehitze Kohlensäure bis zum Eintritt neutraler Reaction eingeleitet. Das Filtrat war baryt- und manganhaltig.

Digitized by Google

Nachdem es concentrirt und mit Barytwasser alkalisch gemacht war, wurde zur Entfernung des Mangans Schwefelwasserstoff und in das Filtrat von der entstandenen Fällung Kohlensäure eingeleitet. Nachdem hiedurch die alkalische Reaction weggenommen war, enthielt das Filtrat vom kohlensauren Baryt eine organische Barytverbindung, welche aber nicht krystallisirt erhalten wurde. Es musste daher die weitere Untersuchung vorläufig unterbleiben.

f) Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Protopin.

In der Hoffnung, hinsichtlich der Function einiger Sauerstoffatome im Molekül des Protopins Aufschlüsse zu erhalten, wurde die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Base untersucht.

Als ein Gemisch von 1 *g* der Base mit 3 *g* des Phosphorpentachlorids langsam erwärmt wurde, trat erst bei etwa 150° im Glycerinbad eine bemerkbare Veränderung ein, begleitet von der Bildung von Phosphoroxychlorid. Da aus der rothbraunen Masse kein krystallisirbares Product sich gewinnen liess, so soll nur darauf hingewiesen werden, dass während der ganzen Dauer der Erwärmung des Reactionsgemisches keine Salzsäuregasentwicklung zu beobachten war, woraus wohl auf die Abwesenheit von Hydroxylgruppen geschlossen werden kann, eine Annahme, die durch das späte Eintreten der Reaction überhaupt noch eine Stütze findet.

Reduction des Protopins durch Natriumamalgam.

Fügt man zu einer nur sehr schwach sauren Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure Natriumamalgam in kleinen Portionen hinzu und sorgt durch zeitweiligen tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure dafür, dass die Reaction schwach sauer bleibt, so scheidet sich das entstandene Reactionsproduct theilweise in häutigen Überzügen auf dem Amalgam ab, welche von Zeit zu Zeit durch die nur träge Gasentwicklung losgelöst werden. Ein Theil des Productes bleibt gelöst. Nach Beendigung der Reduction, welche, wenn auch nicht scharf, dadurch angezeigt wird, dass die Gasentwicklung

Digitized by Google

lebhafter wird, kann durch Zusatz von etwas mehr Schwefelsäure und Wasser Alles wieder in Lösung gebracht werden. Kalilauge fällt dann das neue Product als amorphen Niederschlag aus. Durch Chloroform wird es ausgeschüttelt und bleibt nach dem Abdestilliren als harzige Masse zurück, die in warmem Alkohol leicht löslich ist und nach einigem Stehen daraus in flachen, anscheinend vierseitigen, farblosen Täfelchen krystallisirt. Die Substanz ist auch leicht löslich in Essigäther, etwas weniger in gewöhnlichem Äther, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform.

Die Lösung in Alkohol färbt rothes Lakmuspapier blau, namentlich dann sehr intensiv, wenn man einen Tropfen auf schon mit Wasser befeuchtetes Reagenspapier bringt.

Der Schmelzpunkt ist 148°. Dabei tritt noch keine Braunfärbung auf.

Die Krystalle des Reductionsproductes färben sich in Berührung mit concentrirter reiner Schwefelsäure violettroth und es zeigen sich ebensolche Schlieren in der Säure. Hierauf färbt sich diese rasch indigoblau, eine Färbung, die sehr beständig ist. Im Laufe mehrerer Stunden wird die Flüssigkeit blaugrau und setzt endlich einen grauen Niederschlag ab.

Schwefelsäure mit geringem Salpetersäurezusatz und Schwefelsäure mit Molybdänsäure zeigen Farbenerscheinungen, die sich höchstens durch das Tempo, in dem die Färbungen einander ablösen, von den Reactionen mit reiner concentrirter Schwefelsäure unterscheiden.

Die Substanz verliert bei 100° nichts an Gewicht.

Die Formel konnte aus Mangel an Material noch nicht endgiltig festgestellt werden. Doch würde die Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ einstweilen den bisherigen analytischen Daten gut entsprechen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass aus der vom Quecksilber des Amalgames abgegossenen noch sauren Lösung des Reductionsproductes durch Ausschütteln mit Äther eine geringe Menge eines Harzes gewonnen werden konnte.

2. Alkaloid II.

Diese Base wurde in Form ihres salpetersauren Salzes aus den Mutterlaugen von der Krystallisation des Protopinnitrates

Digitized by Google

gewonnen. Sie tritt an Menge gegen das letztere Alkaloid zurück.

a) Freie Base.

Aus der Lösung des mehrfach umkrystallisirten Nitrates fällt Kalilauge das Alkaloid als weissen, amorphen Niederschlag, der bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit allmälig krystallinisch wird. Ammoniak bewirkt bei einiger Verdünnung der Lösung keine Ausscheidung. Auch diese Base wird im frischgefällten, also wohl noch amorphen Zustand von Äther unschwer aufgenommen und nach einigem Stehen in meist sehr gut ausgebildeten, lebhaft glänzenden Krystallen, anscheinend plattgedrückten Prismen, wieder abgesetzt. Der Unterschied im Grade der Löslichkeit der amorphen Substanz und der krystallisirten in Äther muss dabei sogar noch viel bedeutender sein als beim Protopin.

Die krystallisirte Base löst sich leicht in Chloroform, weniger in Alkohol, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Essigäther, sehr wenig in gewöhnlichem Äther. Gut krystallisirt wurde sie aus Essigäther erhalten, und zwar in flachen, vierseitigen Täfelchen. Aus gewöhnlichem Äther mit einem geringen Zusatz von Chloroform schied sie sich einmal in grossen, wasserhellen Tafeln ab.

Das direct aus dem Nitrat gewonnene, aus dem Äther, der zur Ausschüttelung gedient hatte, in kleinen, aber glänzenden Krystallen ausgeschiedene Alkaloid zeigte den Schmelzpunkt 155°, war aber trotz seines schönen Aussehens noch nicht ganz rein, denn durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Essigäther stieg der Schmelzpunkt noch etwas. Zuletzt wurde 158° bis 159° im Luftbad, und 157—158° bei sehr langsamem Erhitzen im Glycerinbad beobachtet. Lässt man die geschmolzene Substanz kurze Zeit bei 157° oder nur wenige Grade unter dieser Temperatur, so erstarrt sie wieder und schmilzt jetzt nicht mehr bei 159°, sondern erst bei 166—167°.

Mit concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz anfänglich gelblich und die Lösung nimmt nach einer röthlichgelben Übergangsfarbe eine rosa oder bei grösseren Mengen von Base eine rothviolette Färbung an.

Digitized by Google

Erdmann's Reagens bewirkt in Mengen von wenigen Tropfen angewendet, zuerst eine gelbe Färbung der Körnchen, dann wird die Lösung schön rothviolett. Grössere Mengen (etwa 1 cm^3) des Reagens mit einigen Stäubchen des Alkaloides zusammengebracht, erzeugen nur eine schwache, gelbliche Färbung.

Fröhde's Reagens liefert zuerst eine schön violette, bald blau werdende Färbung, die nach einiger Zeit in schönes Moosgrün übergeht.

Die Substanz verliert selbst bei 130° nichts an Gewicht.

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0·336 *g* lufttrockener Substanz 0·837 *g* CO_2 und 0·186 *g* H_2O.
2. 0·3245 *g* lufttrockener Substanz 0·810 *g* CO_2 und 0·182 *g* H_2O.
3. 0·303 *g* der bei 100° getrockneten Substanz 0·754 *g* CO_2 und 0·168 *g* H_2O.

   (Dabei war die Probe mit Kupferoxyd gemischt und die dabei aufgenommene Wassermenge durch einen blinden Versuch zu 0·002 *g* bestimmt worden.)
4. 0·3365 *g* der bei 100° getrockneten Substanz 0·8380 *g* CO_2 und 0·188 *g* H_2O.

   (0·003 *g* Wasser als Resultat eines blinden Versuches mit dem benützten CuO abgezogen.)
5. 0·353 *g* des bei 100° getrockneten Alkaloides 0·880 *g* CO_2 und 0·197 *g* H_2O.

   (Mit Abzug von 0·003 *g* Wasser als vom Kupferoxyd herrührend.)
6. 0·3357 *g* der lufttrockenen Base 12·26 cm^3 Stickstoff nach Dumas' Verfahren bei 18·5° und 715·5 *mm* Barometerstand.

   (Ein blinder Versuch hatte 0·6 cm^3 Gas geliefert.)
7. 0·368 *g* der lufttrockenen Substanz 14·2 cm^3 Stickstoff bei 18·5° und 710 *mm* Barometerstand.

   (Davon abzuziehen als Ergebniss eines blinden Versuches 0·7 cm^3 Gas.)

Digitized by Google

8. 0·4604 *g* des bei 130° getrockneten Alkaloides 18·1 cm^3 Gas bei 18·5° und 707·5 *mm* Barometerstand.

(Davon abzuziehen als Resultat des blinden Versuches 0·7 cm^3).

Daraus ergibt sich in 100 Theilen:

	Gefunden							
	1	2	3	4	5	6	7	8
C	67·94	68·08	67·87	67·92	67·99	—	—	—
H	6·15	6·24	6·16	6·21	6·20	—	—	—
N	—	—	—	—	—	3·82	3·93	4·06

	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5 = 369$
C	68·30
H	6·23
N	3·80

Die Base enthält zwei Methoxylgruppen, denn 0·383 *g* der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0·525 *g* AgJ, als sie nach dem Verfahren von Zeisel behandelt wurden, woraus sich ein Gehalt von 18·09% an Methoxylgruppen berechnet. Die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ verlangt bei Gegenwart von zwei Methoxylgruppen 16·80%.

Das Moleculargewicht der Base wurde nach der Siedemethode ermittelt. Als Lösungsmittel diente zuerst Chloroform, dessen Constante mit 36·6 in Rechnung gesetzt wurde, ferner Benzol mit der Constanten 26.

0·719 *g* der Substanz in 25·037 *g* Chloroform gelöst, bewirkten eine Siedepunktserhöhung von 0·310°, 0·825 *g* in 32·81 *g* Chloroform eine Erhöhung von 0·267°.

Aus dem ersten Versuch berechnet sich das Moleculargewicht zu 339, aus dem zweiten zu 345, während die Formel $C_{21}H_{23}NO_5$ 369 ergibt.

Weniger gute Resultate lieferte ein Versuch mit Benzol, indessen bestätigt er doch ebenfalls die Formel. Es bewirkten 0·987 *g* Substanz in 20·31 *g* Benzol eine Siedepunktserhöhung von 0·288°, woraus als Moleculargewicht 439 folgt.

Digitized by Google

Die Base ist optisch inactiv. Eine Lösung des Nitrates in Wasser von 1·7% Gehalt bewirkte im 2 *dm*-Rohr des Halbschattenapparates nicht den geringsten Helligkeitsunterschied der Felder.

b) Salpetersaures Salz.

Das Nitrat der Base II bildet farblose Nadeln, die oft zu kugelförmigen oder halbkugeligen Büscheln vereinigt sind. Es ist löslich in Alkohol, mässig schwer löslich in Wasser von gewöhnlicher Temperatur. Als eine in der Wärme bereitete Lösung des Salzes nach dem Abkühlen längere Zeit bei 9·5° unter fortwährendem Schütteln mit den ausgeschiedenen Krystallen in Berührung geblieben war, enthielten 15·092 *g* der Flüssigkeit 0·181 *g* bei 100° getrockneter Substanz. Also lösen 100 *g* Wasser 1·21 *g* Salz, oder 1 Theil Nitrat braucht etwa 83 Theile Wasser von 9·5° zur Lösung. Heisses Wasser löst bedeutend mehr von dem Salze auf.

Die Krystalle verlieren bei 100° im Trockenkasten Wasser, jedoch — wie die Vergleichung der Verbrennungen der lufttrockenen und der bei 100° getrockneten Substanz bestätigt — nicht den ganzen Wassergehalt.

1. 0·291 *g* der lufttrockenen Substanz wogen nach dreistündigem Verweilen bei 100° noch 0·277 *g* und nahmen dann nicht weiter an Gewicht ab.
2. 0·415 *g* des Salzes, 3 Stunden lang der Temperatur von 100° ausgesetzt, nahmen bis auf 0·396 *g* ab. Bei einstündigem Erhitzen auf 120° trat abermals eine geringe Gewichtsverminderung auf 0·394 *g* ein, jedoch war darnach schon die Substanz gelb gefärbt, so dass auf beginnende Zersetzung zu schliessen war.
3. Um sicher zu sein, dass bei den vorhergehenden Bestimmungen nicht schon theilweise verwittertes Material benützt worden war, wurde frisch umkrystallisirtes, im kühlen Raum (7°) noch im feuchten Zustand auf die Wage gebrachtes und dort unter öfterem Auswägen bis zum Eintritt der Gewichtsconstanz belassenes verwendet. 0·431 *g* dieses eben lufttrocken gewordenen Salzes wogen nach

Digitized by Google

sechsstündigem Verweilen bei 100° noch 0·410 *g* und nahmen dann nicht mehr ab.

4. 0·368 *g* des Salzes nahmen innerhalb 2 Stunden bei 100° bis auf 0·350 *g* an Gewicht ab.

Daraus ergeben sich die Verluste an Wasser:

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	1	2	3	4
H_2O.....	4·81	4·58	4·87	4·90

Die Formel $C_{21}H_{23}NO_5 . HNO_3 + 1^1/_2 H_2O$ verlangt für den Verlust von $1^1/_4$ Molekülen eine Gewichtsabnahme von 4·90%.

Bei der Elementaranalyse der lufttrockenen, mit Kupferoxyd gemischten Substanz gaben:

1. 0·3785 *g*... 0·768 *g* CO_2 und 0·198 *g* H_2O,
2. 0·258 *g*.... 0·520 *g* CO_2 und 0·134 *g* H_2O,

wobei 0·003 *g* Wasser, das Ergebniss eines blinden Versuches, als während des Mischens vom Kupferoxyd aufgenommen, schon in Abzug gebracht sind

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	1	2
C	55·34	54·97
H	5·82	5·77

	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5 . HNO_3 + 1^1/_2 H_2O = 459$
C	54·90
H	5·88

Das bei 100° getrocknete Nitrat lieferte bei der Elementaranalyse, wobei es ebenfalls mit Kupferoxyd gemischt und vom gefundenen Wasser 0·003 *g* abgezogen wurden:

Digitized by Google

1. Aus 0·304 *g* 0·649 *g* CO_2 und 0·164 *g* H_2O.
2. Aus 0·309 *g* 0·656 *g* CO_2 und 0 171 *g* H_2O.
3. Aus 0·410 *g* nach Dumas' Verfahren 25·4 *cm³* Stickstoff bei 17° und 721 *mm* Barometerstand, während ein blinder Versuch 0·2 *cm³* Gas ergeben hatte.

Daraus folgt in 100 Theilen:

	Gefunden		
	1	2	3
C	58·22	57·90	—
H	6·00	6·15	—
N	—	—	6·73

	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5.HNO_3+{}^1/_4H_2O = 436·5$
C	57·73
H	5·61
N	6·41

c) Chlorhydrat des Alkaloides II.

Das Chlorhydrat wurde durch Auflösen der freien Base in heisser verdünnter Salzsäure dargestellt und beim Abkühlen der Lösung in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche als eigenthümlich seidenartig glänzender Brei die Flüssigkeit erfüllten. Die lufttrocken gewordene, durch Absaugen von der Mutterlauge befreite Substanz hatte ein kreideähnliches Aussehen. Das Chlorhydrat ist in Alkohol ziemlich leicht löslich, leicht in heissem Wasser, jedoch nur mässig leicht in Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Nachdem eine warm bereitete Lösung des Salzes auf 11° abgekühlt und mit den ausgeschiedenen Krystallen unter stetem Schütteln bei dieser Temperatur längere Zeit in Berührung geblieben war, enthielten 13·307 *g* der Flüssigkeit 0·475 *g* der bei 100° getrockneten Substanz. 100 *g* Wasser vermögen also bei 11° 3·70 *g* Chlorhydrat in Lösung zu erhalten, oder 1 Theil Salz erfordert 27 Theile Wasser von 11° zur Lösung.

Digitized by Google

Reichlicher Zusatz von starker Salzsäure zur wässerigen Lösung des Salzes bewirkt Abscheidung eines Theiles davon.

Die lufttrockene Verbindung verliert bei 100° Wasser:

1. 0·3842 *g* lufttockenen Salzes wogen nach dreistündigem Verweilen bei 100° noch 0·3678 *g*.
2. 0·3040 *g* wogen, einer Temperatur von 100° $2^1/_2$ Stunden lang ausgesetzt, noch 0·2915 *g*.
3. 0·3538 *g* nahmen in 5 Stunden bei 100° bis auf 0·3393 *g* an Gewicht ab.
4. 0·3084 *g* wogen nach vierstündigem Verweilen bei 100° noch 0·2950 *g* und verloren auch bei 125° innerhalb einer Stunde nichts mehr an Gewicht. Bei 150° trat schon Zersetzung unter Braunfärbung ein.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	1	2	3	4
Verlust an H_2O bei 100°	4·27	4·11	4·10	4·35

Die Formel $C_{21}H_{23}NO_5 . HCl + 1^1/_2 H_2O$ verlangt für den Verlust eines Wassermoleküls eine Abnahme von 4·16%.

Bei der Analyse des Salzes gaben:

1. 0·3393 *g* bei 100° getrockneter Substanz 0·757 *g* CO_2 und 0·1875 *g* H_2O.
2. 0·3215 *g* bei 100° getrockneten Chlorhydrates mit Kupferoxyd gemischt 0·715 *g* CO_2 und 0·185 *g* H_2O (abzüglich der Menge von 0·003 *g* Wasser vom blinden Versuch mit dem Kupferoxyd).
3. 0·2915 *g* des bei 100° getrockneten Salzes nach Dumas' Verfahren 10·6 cm^3 Stickstoff bei 19·5° und 709 *mm* Barometerstand. (Ein blinder Versuch hatte 1·0 cm^3 Gas geliefert.)
4. 0·244 *g* bei 100° getrockneter Substanz 8·5 cm^3 Gas bei 18° und 722 *mm* Barometerstand. (Bei einem blinden Versuch waren 0·2 cm^3 Gas erhalten worden).
5. 0·3247 *g* bei 100° getrockneten Chlorhydrats 0·1122 *g* Ag Cl.

Digitized by Google

Daraus folgt in 100 Theilen:

	Gefunden				
	1	2	3	4	5
C	60·85	60·65	—	—	—
H	6·14	6·39	—	—	—
N	—	—	3·50	3·71	—
Cl	—	—	—	—	8·55

	Berechnet für $C_{21}H_{23}NO_5.HCl+\frac{1}{2}H_2O = 414·5$
C	60·80
H	6·03
N	3·38
Cl	8·56

d) Platindoppelsalz des Chlorhydrats.

Durch Fällen einer nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrats mit Platinchlorid entsteht ein flockiger, lederfarbiger Niederschlag, der auch unter dem Mikroskope nur als feinkörniges Pulver ohne deutliche Krystallisation erscheint. Diesem Umstande wird es auch zuzuschreiben sein, dass bei den Analysen keine ganz scharfen Zahlen erhalten wurden. Der Niederschlag wurde mit der Pumpe abgesaugt und mit schwach platinchloridhaltigem Wasser nachgewaschen.

Das Doppelsalz verliert bei 100° Wasser.

1. 0·275 *g* lufttrockenen Salzes wogen nach vierstündigem Verweilen bei 100° noch 0·264 *g*.
2. 0·3770 *g* Substanz bei 100° 4 Stunden lang getrocknet nahmen bis auf 0·3635 *g* ab.

Also Verlust in 100 Theilen:

Gefunden	
1	2
4·00	3·71

Die Formel $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2PtCl_4+2\frac{1}{2}H_2O = 1193$ verlangt 3·77% Verlust, wenn alles Wasser ausgetrieben wird.

Digitized by Google

Bei der Elementaranalyse gaben:

1. 0·264 *g* der bei 100° getrockneten Verbindung 0·428 *g* CO_2, 0·105 *g* H_2O und 0·0625 *g* Pt.
2. 0·3635 *g* getrockneten Doppelsalzes 0·579 *g* CO_2, 0·140 *g* H_2O und 0·0625 *g* Pt.

Daraus folgt in 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{21}H_{23}NO_5.HCl)_2PtCl_4 = 1148$
	1	2	
C	44·22	43·44	43·90
H	4·42	4·28	4·18
Pt	16·67	17·19	16·99

e) Bromhydrat.

Das Bromhydrat wurde durch Auflösen der Base in verdünnter heisser Bromwasserstoffsäure dargestellt. Es ist dem Chlorhydrat sehr ähnlich und enthält ebenfalls $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser.

1. 0·5075 *g* lufttrockenen Salzes wogen nach vierstündigem Verweilen bei 100° noch 0·4785 *g* und nahmen dann nicht weiter an Gewicht ab.
2. 0·5160 *g* Substanz nahmen bei 100° innerhalb 2 Stunden bis auf 0·4865 *g* ab.

Also Verlust in 100 Theilen:

Gefunden	
1	2
5·71	5·72

Die Formel $C_{21}H_{23}NO_5.HBr + 1^1/_2H_2O = 477$ verlangt für den Verlust des gesammten Wassers eine Abnahme von 5·66%.

Bei der Brombestimmung wurden aus 0·382 *g* der bei 100° getrockneten Substanz 0·1585 *g* AgBr erhalten, entsprechend 17·68% Br.

Die Formel erfordert 17·56%.

Digitized by Google

f) Jodhydrat.

Beim Auflösen der Base in verdünnter heisser Jodwasserstoffsäure und Erkaltenlassen erhält man das Jodhydrat in kleinen, weissen Nädelchen, die gleichfalls grosse Ähnlichkeit mit dem Chlorhydrate zeigen. Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser, welches bei 100° vertreibbar ist, denn 0·434 *g* Substanz wogen nach zweistündigem Trocknen bei 100° noch 0·418 *g*, hatten also einen Verlust von 3·69% erlitten.

Die Formel $C_{21}H_{23}NO_5 . HJ + H_2O = 515$ erfordert einen Gewichtsverlust von 3·50%.

Bei der Jodbestimmung wurden aus 0·418 *g* der trockenen Verbindung 0·198 *g* AgJ erhalten, entsprechend 25·60% J. Die Formel verlangt 25·55.

Das neutrale und das saure Sulfat, deren Darstellung versucht wurde, konnten nicht in Krystallen erhalten werden, sondern trockneten zu firnissartigen Massen ein. In Wasser sind sie leicht löslich. Dasselbe gilt vom sauren Oxalat.

Vergleicht man die Eigenschaften dieser Base mit den Angaben, welche Selle, sowie in Übereinstimmung damit Tietz und König, von ihrem β-Homochelidonin aus *Chelidonium majus* und *Sanguinaria canadensis* machen, so ist an der Identität der beiden wohl nicht zu zweifeln.

Durch die Freundlichkeit des Herrn Geheimrathes Prof. Dr. E. Schmidt in Marburg, der mir eine kleine Probe von β-Homochelidonin aus *Sanguinaria* übersendete, war ich in den Stand gesetzt, beide Basen zu vergleichen. Nur die Erscheinung des Wiedererstarrens der geschmolzenen Substanz und das darauffolgende Schmelzen bei 166—167° war mit dem *Sanguinaria*-Homochelidonin nicht zu erzielen; im Übrigen war die Übereinstimmung vollkommen.

β-Homochelidonin nach Selle, Tietz und König	Alkaloid II
Krystallisirt anscheinend monoklin	Flache vierseitige Täfelchen
Schmelzpunkt scharf bei 159°	Schmelzpunkt 158—159° Zweiter Schmelzpunkt 166—167°

Digitized by Google

β-Homochelidonin nach Selle, Tietz und König	Alkaloid II
Wasser, Wässerige Kalilauge } lösen nicht; Wässeriges Ammoniak löst	Wasser, Kalilauge } lösen nicht; Ammoniak löst
Alkohol löst mässig leicht	Alkohol löst mässig leicht
Äther löst sehr wenig, reichlich im frischgefällten Zustande	Äther löst sehr wenig, ziemlich viel aber vom frisch gefällten Alkaloid
In Essigäther leicht löslich	Essigäther löst mässig leicht
In Chloroform sehr leicht löslich	Chloroform löst sehr leicht
HCl löst leicht	HCl-Salz löslich 1 : 27 bei 11°
Concentrirte Schwefelsäure gibt sofort eine schön violette Färbung	Mit conc. H_2SO_4 werden zuerst die Körnchen gelb, dann die Lösung durch Röthlichgelb in Rosa gefärbt, bei grösseren Substanzmengen rothviolett
H_2SO_4+Spuren von HNO_3 färbt zuerst gelblich, rasch in schön violett übergehend	Gelbfärbung der Körnchen, Lösung schön rothviolett
H_2SO_4+Spuren von MoO_3 vorübergehend gelbe, violette und grüne Färbung, dann vom Rande her schön blau, nach langer Zeit dann blaugrün, endlich moosgrün	Schön violett, blau, schön moosgrün.

Auch Selle fand in seiner Base zwei Methoxylgruppen.

Bei der Vergleichung der Chlorhydrate ergibt sich scheinbar ein kleiner Unterschied, der aber mehr in den Schlussfolgerungen liegt, die aus den analytischen Daten gezogen werden, als in diesen selbst. Selle fand den Gewichtsverlust beim Trocknen bei 100° zu 4·36% und berechnet daraus den Wassergehalt zu 1 Molekül (berechneter Verlust 4·27%), während Bestimmungen mit dem Chlorhydrat des Alkaloides II wie erwähnt 4·27, 4·10, 4·11, 4·35% ergaben. Die auf Grund der Elementaranalyse aufgestellte Formel $C_{21}H_{23}NO_5 . HCl + 1^1/_2 H_2O$

Digitized by Google

verlangt für den Verlust von 1 Molekül Wasser eine Abnahme von 4·16%.

Beim Platindoppelsalz differiren die Angaben über den Wassergehalt etwas erheblicher. Selle fand bei 100° Verluste von 5·54, 5·26, 5·52 und berechnet daraus einen Gehalt von 4 Moleküle Wasser (theoretisch 5·83% Verlust), während beim Doppelsalz des vorliegenden Alkaloides 4·00 und 4·71% Verlust bei 100° gefunden wurden, woraus sich ein Gehalt von $2^1/_2$ Moleküle Wasser ergibt (theoretisch 3·77% Verlust). Indessen ist gerade auf diesen Unterschied wohl nicht viel Gewicht zu legen, da das Platindoppelsalz nicht deutlich krystallisirt zu erhalten ist.

Wenn also auch kein Zweifel ist, dass beide Basen identisch sind, so liegt doch noch in den Formeln eine Verschiedenheit vor. Selle entschied sich für die Formel $C_{21}H_{21}NO_5$, womit die von ihm bei der Analyse gefundenen Zahlen gut stimmen, wenn auch die Werthe für den Kohlenstoff durchaus etwas unter dem für diese Formel berechneten bleiben. Die von mir erhaltenen Resultate nöthigen zur Annahme der um zwei Wasserstoffatome reicheren Formel $C_{21}H_{23}NO_5$.

Digitized by Google

XIII. SITZUNG VOM 12. MAI 1898.

Erschienen: Monatshefte für Chemie, Bd. 19, Heft II und III (Februar und März 1898).

Se. Excellenz der Herr Curator-Stellvertreter theilt mit, dass Seine k. u. k. Hoheit der durchlauchtigste Herr Erzherzog Rainer als Curator der kaiserlichen Akademie die diesjährige feierliche Sitzung am 28. Mai mit einer Ansprache zu eröffnen geruhen werde.

Der Vorstand des Centralvereines deutscher Ärzte in Böhmen ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an der am 29. Mai d. J. in Bilin tagenden 48. Generalversammlung ein, bei welcher das über Anregung des genannten Centralvereines am Sauerbrunnen errichtete Reuss-Monument enthüllt werden wird.

Das Organisations-Comité des V. internationalen Congresses für Hydrographie, Klimatologie und Geologie in Lüttich ladet die kaiserliche Akademie zur Theilnahme an diesem Congress ein, welcher am 25. September d. J. unter dem Protectorate Sr. königl. Hoheit des Prinzen Albert von Belgien eröffnet werden wird.

Herr Prof. Dr. Ign. Klemenčič in Innsbruck dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Constanz permanenter Magnete und über die magnetische Nachwirkung gewährte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. Dr. Zd. H. Skraup übersendet eine Arbeit aus dem chemischen Institut der k. k. Universität Graz von Prof. Dr. Hugo Schrötter, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss der Albumosen« (IV. Mittheilung).

Digitized by Google

Herr Julius Pollak, Professor an der k. k. Staats-Gewerbeschule in Reichenberg, übersendet eine Abhandlung: »Zur Geometrie der Fusspunktscurven eines Kegelschnittes«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof J. Hann überreicht eine für die Sitzungsberichte bestimmte Abhandlung: »Über die Temperatur des Obirgipfels und des Sonnblickgipfels«

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Dr. Konrad Natterer: »Chemische Untersuchungen in der nördlichen Hälfte des Rothen Meeres« als ein Ergebniss der in den Jahren 1895 und 1896 stattgefundenen Tiefsee-Expedition.

Herr Leopold Kann in Wien überreicht eine Abhandlung: »Die Rotationspolarisation der Äpfelsäure«.

Digitized by Google

Beiträge zur Kenntniss der Albumosen

(IV. Mittheilung)

von

Hugo Schrötter.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

In drei früheren Mittheilungen über die Albumosen[1] habe ich unter Anderem nachgewiesen, dass in den durch künstliche Verdauung fabriksmässig dargestellten Albumosengemengen, wie das Pepton »Witte«, hauptsächlich eine schwefelreichere und eine schwefelärmere Albumose vorliegen, deren Chlorhydratgemenge daraus leicht isolirbar sind.

Leider war aber die Trennung dieser Chlorhydrate, wie auch der freien Albumosen und ihrer Acetylderivate eine sehr unvollkommene, so dass die ermittelten analytischen Daten keine sicheren Aufschlüsse über die Zusammensetzung der zwei Albumosen geben konnten. In der Voraussetzung, dass bei den Benzoësäureäthern die Verhältnisse günstiger liegen werden, habe ich dieselben dargestellt und analysirt. Wiewohl ich auch hier meine früheren Beobachtungen bestätigt fand, da ein schwefelreicherer und ein schwefelärmerer Äther vorlag, waren aber anderseits die Differenzen beider in ihren Eigenschaften so gering, dass ich, wie bei den freien Albumosen, ihren Chlorhydraten und Essigsäureäthern eine gute Trennungsmethode ebenfalls nicht finden konnte. Ich sehe deshalb von der Beschreibung dieser Äther und der Anführung der Analysen ab. Da ich auf diese Weise einen klareren Einblick nicht

[1] Beitrag zur Kenntniss der Albumosen. Monatshefte für Chemie, XIV, 612; XVI, 609; XVII, 199.

Digitized by Google

gewinnen konnte, habe ich versucht, Derivate der Albumosen zu erhalten, und ist es mir denn endlich gelungen, durch Einwirkung von salpetriger Säure ein verhältnissmässig gut charakterisirtes Reactionsproduct zu erhalten, das den Albumosen chemisch noch sehr nahe steht, sich allen Anzeichen nach aus der schwefelreicheren Albumose bildet und auch seiner anderen Eigenschaften halber ein erhöhtes Interesse für die Chemie des Eiweisses bietet, weshalb ich meine Versuche im Folgenden beschreiben möchte.

Einwirkung von salpetriger Säure auf Albumosen.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Eiweisskörper wurde in neuester Zeit von zwei Forschern, C. Paal und Hugo Schiff, studirt. Paal[1] liess Silbernitrit auf die von ihm erhaltenen Chlorhydrate des echten Peptons aus Gelatine einwirken. Er erhielt hierbei einen in Wasser und in Äthylalkohol löslichen Körper, der die Nitrosoreaction zeigte und den er seines Verhaltens und Entstehungsweise halber als Desamidonitrosopepton bezeichnete. Als Paal ein albumosehältiges Peptonpräparat derselben Reaction unterwarf, erhielt er neben obigem Desamidonitrosopepton noch ein wasserlösliches, aber alkoholunlösliches Product, das ebenfalls die Nitrosoreaction gab und von Paal als Desamidonitrosopropepton bezeichnet wurde.

Im Verlaufe seiner Untersuchung hat endlich Paal durch Einwirkung von Zink und Schwefelsäure das obige Nitrosamin zu einer Imidbase reducirt, die er Desamidopepton nannte. Hervorzuheben ist noch, dass alle von Paal erhaltenen Körper die Biuretreaction gaben.

H. Schiff[2] beobachtete gelegentlich seiner sehr interessanten Untersuchungen über die Biuretreaction bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Eieralbumin die Bildung eines in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, in verdünnten Säuren und Alkalicarbonaten unlöslichen, in ätzenden Alkali löslichen Körpers, der keine Nitrosoreaction und keine Biuret-

[1] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX, S. 1084.

[2] Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX, S. 1354.

Digitized by Google

reaction gab, einen geringeren Stickstoffgehalt zeigte und von ihm als Desamidoalbumin bezeichnet wurde. Derselbe ist verdaulich und liefert ein in Alkohol lösliches Desamidopepton, das von dem Paal'schen Körper verschieden ist.

Bei meiner Untersuchung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf Albumosen ging ich zuerst von den von mir aus Pepton Witte mittelst Alkohol und gasförmiger Salzsäure erhaltenen alkohollöslichen Albumosechlorhydraten aus (l. c. II. Mittheilung); als ich aber fand, dass das Pepton Witte dieselben Producte lieferte, habe ich mir den zeitraubenden Umweg erspart und dieses Präparat direct verwendet.

Je 25 *g* Pepton Witte (grössere Mengen auf einmal in Arbeit zu nehmen, ist nicht rathsam) wurden in 200 *g* Wasser gelöst und mit einer concentrirten Lösung von 25 *g* käuflichen Natriumnitrit vermengt, und zu dieser Lösung wurde in sehr kleinen Portionen im Ganzen 16 *g* Schwefelsäure mit der dreifachen Menge Wasser verdünnt zufliesen gelassen. Schon bei den ersten Tropfen Schwefelsäure findet ein sehr starkes Aufschäumen statt, weshalb man in grossen Kolben operiren muss. Erst wenn der Schaum wieder etwas zusammengefallen war, wurden wieder weitere Mengen Schwefelsäure zugesetzt. Das entwickelte Gas bestand im Anfange der Reaction grösstentheils aus Stickstoff, später mit salpetriger Säure gemengt. Bald nach Zusatz der Schwefelsäure war auch die Abscheidung eines halbfesten, mehr oder weniger gelb gefärbten Körpers ersichtlich, dessen Menge bei weiterem Schwefelsäurezusatz immer zunahm. Es ist vortheilhaft, während der Einwirkung immer kräftig durchzuschütteln. Nachdem sämmtliche Schwefelsäure zugeflossen, wurde das Reactionsgemisch noch längere Zeit stehen gelassen und dann die stark saure, gelb gefärbte Flüssigkeit, in der der früher erwähnte, gelbe, feste Körper suspendirt war, abfiltrirt und der feste Körper mit Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäurereaction ausgewaschen. Da sich meine Untersuchung fast ausschliesslich auf diesen festen Körper, als das einzige gut fassbare Reactionsproduct, erstreckt, will ich, ehe ich diesen beschreibe, eine kurze Charakterisirung der Flüssigkeit, respective der darin gelösten Körper vorausschicken. Das süsslich riechende Filtrat gab an

Digitized by Google

Äther eine sehr geringe Menge eines gelben Öles ab. Es wurde nun die überschüssige Schwefelsäure mit Soda grösstentheils abgestumpft, wobei sich die Flüssigkeit dunkel färbte und die schwach saure Lösung mit festem schwefelsauren Ammon übersättigt. Es schied sich hierbei eine dunkelgelbe, halbfeste, an den Glaswandungen haftende Masse ab, von der die wässerige Lösung abgegossen wurde. Dieselbe wurde nun in mässig starkem Alkohol, worin sie besonders leicht in der Wärme löslich war, gelöst, die alkoholische Lösung mit Äther gefällt und die Fällung, nach Abgiessen des Äther-Alkohol in Vacuo getrocknet, wobei sie zu einer blasigen, dunklen, amorphen Masse erstarrte, die leicht abzukratzen war. Dieses Pulver gab schwach die Nitrosoreaction,[1] war aber in Alkohol nur mehr theilweise löslich, wenn auch der grössere Theil in Lösung ging. Der in Alkohol gelöste und mit Äther gefällte Theil, der die Nitrosoreaction nicht mehr zeigte, war wieder theilweise in Acetonalkohol löslich. Sämmtliche Fractionen gaben keine Biuretreaction, es war höchstens eine Rothfärbung bemerkbar, aber auch diese bei der dunklen Farbe der Ausgangsproducte zweifelhaft. Es lagen also mindestens drei, wahrscheinlich aber mehr Reactionsproducte vor, deren Mengen auch gering, die amorph waren und keine charakteristischen Eigenschaften zeigten, weshalb ich sie nicht weiter untersuchte.

Der durch Filtration getrennte feste, gelbe, in Wasser unlösliche Körper erwies sich bei näherer Untersuchung als eine Säure, die sich in ätzenden Alkalien und alkalischen Erden löst und auch ihre Carbonate unter Kohlensäureentwicklung zersetzt. In Wasser unlöslich, löst sie sich schwer und unvollständig in starkem Alkohol, wohl aber in wässerigem kochenden und scheidet sich beim Erkalten deutlich krystallinisch ab; sie enthält Stickstoff und Schwefel und zeigt keine Biuretreaction. Durch oftmaliges Umfällen und Umkrystallisiren wird sie zwar blassgelb, aber nie weiss. Höchst auffallend ist ihre Ähnlichkeit in ihren meisten Eigenschaften mit der Oxyprotsulfosäure, die Maly durch Oxydation von Eiweiss mit Kaliumpermanganat

[1] Ausgeführt durch Lösen in warmer concentrirter H_2SO_4, nachheriges Verdünnen mit Wasser und Versetzen mit Jodkaliumstärkekleister.

Digitized by Google

erhielt und genau beschrieben hat.[1] Der Übersichtlichkeit halber führe ich die Reactionen beider neben einander auf.

Beide Säuren sind so viel wie unlöslich in Wasser, löslich in ätzenden und kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden, durch Säuren wieder fällbar und haben beide eine besondere Neigung saure lösliche Salze zu bilden, beide lösen sich deshalb in einer wässerigen Lösung von essigsaurem Natron und oxalsaurem Ammon.

Säure aus Albumose:		Oxyprotsulfosäure nach Maly:[2]
Löslich in wässerigem Alkohol in der Hitze, beim Erkalten herauskrystallisirend		Höchstens in Spuren löslich
Biuretreaction	keine, nur schwache Rothfärbung	deutlich violettroth
mit Millon's Reagens	keine	keine
Ammon-, Alkali- und Erdalkalisalze	leicht wasserlöslich	leicht wasserlöslich
Ammonsalz mit $AgNO_3$	flockige Fällung, die sich beim Auswaschen zersetzt	ebenso
Ammonsalz mit $CuSO_4$	Fällung	Fällung
Ammonsalz mit Bleizucker	Fällung	Fällung
Ammonsalz mit Bleiessig in der Hitze	kein Schwefelblei	kein Schwefelblei
Ammonsalz mit $HgCl_2$	keine Fällung	keine Fällung.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich, dass ein Unterschied nur im Nichteintreten, respective Eintreten der Biuretreaction und in der Löslichkeit in wässerigem Alkohol besteht; ferner ist die Farbe der von mir erhaltenen Säure höchstens blassgelb, nie weiss, während Maly's Säure farblos ist. Betreffs der Entstehung und Eigenschaften der beiden Säuren ist noch Folgendes hervorzuheben. Maly hat bestimmt nachgewiesen, dass die Oxyprotsulfosäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat nur aus unpeptonisirten Eiweissstoffen entsteht. Albumosen und Peptone liefern sie nicht. Auch ich konnte aus

[1] Monatshefte für Chemie, VI, 107; IX, 255; X, 26.

[2] Ich habe mir die Säure nach Maly (l. c.) dargestellt und kann sämmtliche Angaben desselben bestätigen.

Digitized by Google

Pepton Witte eine unlösliche Säure auf diese Weise nicht erhalten. Anderseits hat Maly durch weitere Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die Oxyprotsulfosäure eine hochoxydirte vielbasische Säure, die er Peroxyprotsäure nannte. erhalten. Ich habe nun genau nach Maly's Angabe 5 *g* meiner rohen Säure in Alkali gelöst, mit einer Lösung von 8 *g* Permanganat oxydirt. Die Färbung des Permanganates verschwindet sehr rasch, und erst bei den letzten Mengen bleibt die Rothfärbung längere Zeit. Nach der Entfärbung wurde abfiltrirt, der Manganschlamm ausgewaschen, mit verdünnter Essigsäure neutralisirt und mit Bleiacetat unter NH_3-Zusatz bis zur schwach alkalischen Reaction gefällt. Der Niederschlag wurde mit Schwefelsäure zersetzt, filtrirt, dann mit kohlensaurem Baryt digerirt, filtrirt und das Filtrat eingedunstet. Es hinterblieb nur ein 0·015 *g* wiegendes Barytsalz. Eine der Peroxyprotsäure analoge Säure hat sich demnach nicht gebildet.

Betreffs weiterer Eigenschaften der Säure ist noch hinzuzufügen, dass sie mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz einiger Tropfen concentrirter H_2SO_4, wie auch mit Benzoylchlorid und Natronlauge reagirt. Es ist mir aber bis jetzt noch nicht gelungen, die entsprechenden Acetyl-, respective Benzoylproducte im reinen Zustande zu erhalten.

Was die Ausbeute anbelangt, so erhielt ich im Durchschnitte 35% rohe Säure aus Pepton Witte, welche Menge aber bei der Reinigung sich bedeutend reducirt. Die Reinigung der Säure wurde durch öfteres Lösen in Soda oder kohlensaurem Ammon und Wiederausfällen mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich Umkrystallisiren aus 60%igem Alkohol bewirkt. Bei dem Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol ist noch Folgendes hervorzuheben. Wenn man eine gewisse Menge Säure mit 60%igem Alkohol wiederholt auskocht, so geht schon das zweite oder dritte Mal sehr wenig in Lösung und bleibt ein grosser Theil ungelöst. Wenn man aber das Ungelöste in Soda löst und mit Schwefelsäure fällt und die Fällung nun wieder mit wässerigem Alkohol behandelt, geht wieder ein beträchtlicher Theil in Lösung. Es scheint, wie ich das auch bei den Albumosen früher bemerkt habe, durch das Kochen mit Alkohol ein Theil oberflächlich aufzuquellen und

Digitized by Google

dadurch unlöslich zu werden. Selbstverständlich sind aber bei so vielen Operationen, und da auch immer ein Theil sich an den Glaswänden verschmiert, Verluste unvermeidlich, und ich erhielt z. B. aus 30 *g* roher Säure beim Umkrystallisiren nur 18 *g* alkohollösliches Product, während mir fast nichts zurückblieb.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Zahlen:

Freie Säure, einigemal umgefällt und dreimal aus 60%igem Alkohol umkrystallisirt und schliesslich bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Mittel der Analysen in Procenten:

$$C = 51{\cdot}0,\ H = 5{\cdot}7,\ N = 15{\cdot}7,\ S = 1{\cdot}21,\ \text{Asche} = 0{\cdot}28.$$

Barytsalz, erhalten durch Digeriren der aufgeschlämmten Säure mit geschlämmtem kohlensauren Baryt, Abfiltriren und Eindunsten. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, filtrirt und siedendheiss mit Alkohol bis zur Trübung versetzt. Das beim Erkalten ausgeschiedene Salz bei 110° bis zur constanten Temperatur getrocknet. Verbrannt durch Mischen mit chromsaurem Bleikalium.

$$C = 46{\cdot}15,\ H = 5{\cdot}32,\ N = 13{\cdot}5,\ S = 1{\cdot}06,$$
$$Ba = 9{\cdot}6 \text{ (durch Abrauchen mit } H_2SO_4)$$
$$Ba = 9{\cdot}9 \text{ durch Glühen.}^1$$

Kalksalz (erhalten wie das Barytsalz), $Ca = 3{\cdot}5\%$.

Anschliessend will ich auch die von Maly bei der Oxyprotosulfosäure erhaltenen Zahlen anführen:

$$\text{Freie Säure, } C = 51{\cdot}2,\ H = 6{\cdot}8,\ N = 14{\cdot}5,\ S = 1{\cdot}7;$$
$$\text{Barytsalz, } Ba = 11{\cdot}7.$$

Aus der Vergleichung dieser Zahlen ist nun zu ersehen, dass die von mir erhaltene Säure auch in der Zusammensetzung der Oxyprotsulfosäure sehr nahe steht. Ich muss aber gleich hervorheben, dass ich nur glaube, dass meine Säure der Oxyprotsulfosäure nahe steht, keinesfalls aber mit ihr identisch ist, da die Unterschiede anderestheils zu bedeutende sind.

Um sich ein Bild machen zu können, wie meine Säure aus den Albumosen wahrscheinlich entsteht, ist es nothwendig,

---

[1] Bei der Bestimmung war der Glührückstand nicht vollkommen säurelöslich, enthielt also $BaSO_4$.

Digitized by Google

die Analysen beider zu vergleichen, wobei ich für die Albumosen die Zahlen aus meiner II. Mittheilung über diesen Gegenstand[1] entnehme.

	Schwefelärmere Albumose	Schwefelreichere Albumose	Säure
C.....	51·7	49·48	51·0
H	7·1	6·7	5·7
N	16·7	16·3	15·7
S.....	0·8	1·8	1·2
O	23·7	25·7	26·4

Wenn man also, wie wir unten sehen werden, insbesondere die schwefelreichere Albumose in Betracht zieht, ist eine Abnahme von Stickstoff und eine Zunahme von Sauerstoff erfolgt, was auch mit der Beobachtung, dass bei der Reaction Stickstoff entweicht, übereinstimmt. Es ist also eine Desamidirung und nebenbei wahrscheinlich eine Oxydation eventuell am Schwefel eingetreten. Ein etwaiger Einwand, dass meine Säure durch eine complicirtere Reaction bei Zerfall des Albumosenmoleküls entstanden und kleiner molecular wäre, ist durch einfache Rechnung leicht widerlegt, da man, wenn man nur 1 Schwefel rechnet, ein Molekül von über 2000 erhält.[2] Leider war eine Moleculargewichtsbestimmung der Säure wegen ihrer Eigenschaften ausgeschlossen.

Um schliesslich Klarheit darüber zu erlangen, ob beide Albumosen, die hauptsächlich im Pepton Witte enthalten sind, sich an der Bildung der Säure betheiligen oder nur eine, habe ich, nach der von mir Mittheilung II angegebenen Vorschrift, eine grössere Menge von Albumosen frisch dargestellt und

[1] Monatshefte für Chemie, XVI, 614. Ich möchte auch an dieser Stelle einen Druckfehler, den ich bei der Correctur übersehen habe, richtig stellen. In meiner Mittheilung, Monatshefte, XVII, S. 204, soll bei der Anführung der Analysenzahlen des Acetylproductes der schwefelreicheren Albumose heissen **H = 6·4%** und **nicht 16·4%**.

[2] Wiewohl ich mir vollkommen klar darüber bin, dass die Aufstellung einer Formel bei einem so hochmolecularen Körper und bei so dürftigem Zahlenmaterial wenig Werth hat, möchte ich schon wegen Feststellung des Verhältnisses von Schwefel zu Baryum in Barytsalz und wegen der auffallenden

Digitized by Google

getrennt. Ich will, um die wiederholte Beschreibung dieser sehr langwierigen und zeitraubenden Operation zu vermeiden, nur die erhaltenen Zahlen der Ausbeute aufführen. Ich erhielt aus 100 *g* Pepton Witte 64 *g* rohes Chlorhydrat, daraus 38 *g* freie Albumosen, daraus endlich 15 *g* methylalkohollösliche schwefelärmere und 11 *g* in wässerigem Alkohol lösliche, schwefelreichere Albumose; als Gemenge beider blieben 5 *g* zurück.[1] Es wurden nun die beiden Albumosen neben einander mit denselben Mengen Nitrit und Schwefelsäure behandelt, und zwar genau so, wie ich es oben beschrieben habe. Es resultirten einmal aus 2·5 *g* schwefelärmerer Albumose 0·06 *g* und ein andermal aus 10 *g* 0·6 *g* einmal umgefällte Säure, während 2·5 *g* schwefelreichere 0·32 *g* und 5 *g* 1·1 *g* Säure gaben, also, der zweiten Versuchsreihe nach, gab die schwefelärmere 6%, die schwefelreichere 22% Säure. Aus diesen Zahlen ist wohl zweifellos festgestellt, dass die schwefelreichere Albumose das Ausgangsproduct der Säure ist. Auffallend ist, dass die Reaction im Grossen den Ausbeuten an Säure gemäss günstiger zu verlaufen scheint, da ich, wie erwähnt, aus Pepton Witte 35% rohe und etwa 20% reine Säure erhielt. Wiewohl nun diese Zahlen einerseits zeigen, dass die Säure aus der schwefelreicheren Albumose entsteht, zeigen sie auch anderseits, dass die durchgeführte Trennung eine sehr unvollständige

---

Übereinstimmung der berechneten mit den gefundenen Werthen folgende berechnete Zahlen anführen.

	Berechnet für $C_{108}H_{140}N_{28}O_{43}S$	Gefunden bei freier Säure	Berechnet für $C_{108}H_{136}N_{28}O_{43}SBa_2$	Gefunden für Barytsalz
C ...	50·9	51·0	46·0	46·15
H ...	5·5	5·7	4·8	5·32
N ...	15·4	15·7	13·9	13·5
S ...	1·2	1·2	1·13	1·06
O ...	27·0	26·4	24·4	24·37
Ba...	—	—	9·7	9·6

Ich führe diese Formel selbstverständlich nur mit aller Reserve an.

[1] Ich möchte nur erwähnen, dass sich diesmal, als ich mit grösseren Mengen arbeitete, die schwefelreichere Albumose aus dem wässerigen Alkohol immer als Syrup und nicht fest abschied. Nur im Kleinen bekam ich die Abscheidung fest. Die Ursache war jedenfalls die absolut grössere Menge Wasser.

Digitized by Google

und mangelhafte ist, was ich übrigens schon früher auch gesehen und erwähnt hatte.

Wenn man nun ferner die Eigenschaften und Zusammensetzung der von mir aus Albumose erhaltenen Säure mit den von Paal durch Einwirkung von Silbernitrit auf Peptonsalze und den von Schiff durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Eieralbumin vergleicht, so sieht man gleich, dass die Paal'schen Körper als richtige Nitrosokörper mit meiner Säure, die keine Nitrosoreaction gibt, keine Ähnlichkeit haben. Es nimmt nur Wunder, dass Paal bei der Untersuchung der Einwirkung von Silbernitrit auf diejenigen Peptonpräparate, welche Albumosen beigemengt erhielten, wobei er (l. c.) neben Desamidonitrosopepton auch Desamidonitrosopropepton erhielt, nicht auch die Bildung der unlöslichen Säure beobachtete. Eine Erklärung läge eventuell darin, dass den Peptonsalzen nur wenig Albumose beigemengt ist und deshalb die geringen Mengen der gebildeten Säure leicht in dem Chlorsilberschlamm der Beobachtung entgehen.[1] Anders liegen die Verhältnisse bei dem von Schiff beschriebenen Desamidoalbumin. Hier ist die Ähnlichkeit eine sehr grosse, beide geben weder Nitrosoreaction, noch Biuretreaction, und der Unterschied liegt eigentlich, soweit die kurzen Angaben Schiff's einen Schluss gestatten, nur darin, dass das Desamidoalbumin sich phenolartig verhält, indem es sich wohl in Ätzkali, nicht aber in Carbonaten löst, während meine Säure sich mit Carbonaten umsetzt. Jedenfalls ist mit vielem Interesse den weiteren Untersuchungen Schiff's entgegenzusehen, da bei Vergleichung dieser zwei sich jedenfalls nahe stehenden Körper vielleicht Rückschlüsse auf das Verhältniss der Stammkörper derselben, des Eiweisses zu der Albumose möglich wäre, was ja von der grössten Wichtigkeit für die Eiweisschemie wäre. Ich möchte nur hervorheben, dass ich, um Collisionen zu vermeiden, das

[1] Betreffs der sich ebenfalls aufdrängenden Frage, warum ich bei der Reaction kein Desamidonitrosopropepton isoliren konnte, möchte ich nur daran erinnern, dass ich bei der ersten Fällung mit Ammonsulfat Nitrosoreaction erhielt, die Reactionsproducte aber aus angegebenen Gründen nicht weiter untersuchte, also ganz gut der Paal'sche Körper in dieser Fällung enthalten sein konnte.

Digitized by Google

Studium der Einwirkung von salpetriger Säure keinesfalls auf das Eiweiss, noch auf das Pepton ausdehnen werde, wohl aber bestrebt sein werde, die Natur der von mir erhaltenen Säure noch weiter aufzuklären und eventuell auch die Untersuchung auf die Oxyprotsulfosäure Maly's auszudehnen gedenke.

Ich möchte schliesslich noch die Gelegenheit ergreifen, an dieser Stelle auf einige Bemerkungen der Herren S. Fränkel[1] und E. Pick[2] zu antworten. Des Verständnisses halber muss ich Folgendes vorausschicken. Ich habe in meiner II. Mittheilung als chemische Unterscheidung zwischen Albumosen und Peptonen den Schwefelgehalt, respective Nichtgehalt als entscheidend hingestellt und als Definition dieser Körperclassen angegeben: Albumosen sind jene Umwandlungsproducte des Eiweisses, welche neben ihren anderen, mit den Peptonen gemeinsamen Reactionen schwefelhältig sind, Peptone jene, die schwefelfrei sind. Herr Fränkel hat nun im Verlauf seiner Untersuchung verschiedene Peptone und Albumosen untersucht und meine Behauptung durchaus bestätigt. Nur bei einer Albumose, ein Originalpräparat von Mathes, das derselbe als Ersatz des Tuberculin empfohlen hat, fand Fränkel keinen Schwefel. Aus dieser einen Thatsache, nota bene bei einem Präparat, das er nicht selbst dargestellt hat, folgert Fränkel, dass meine erwähnte chemische Unterscheidung der Albumosen und Peptone dahin abzuändern ist, »dass schwefelhaltige Verdauungsproducte des Eiweisses nicht als Peptone zu bezeichnen sind«, während wegen dieser erwähnten Ausnahme der Schwefelgehalt für die Körperclasse der Albumosen nicht charakteristisch wäre. Mir ist über die Albumose von Mathes nur eine Literaturangabe (D. Archiv für klin. Medicin, 54, 1) zugänglich gewesen, aus der ich aber ersehe, dass dieselbe nichts Anderes als eine Deuteroalbumose zu sein scheint,

---

[1] Zur Kenntniss der Zerfallsproducte des Eiweisses bei peptischer und tryptischer Verdauung, von Dr. S. Fränkel, aus dem Laboratorium für medicinische Chemie des Herrn Hofrathes E. Ludwig, Wien 1896.

[2] Untersuchungen über Proteïnstoffe, II., Dr. E. Pick, aus dem physiolog.-chem. Institute zu Strassburg. Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiologische Chemie, XXIV, S. 246.

Digitized by Google

deren Darstellung auch noch wenige Kriterien der Reinheit bietet. Die Deuteroalbumose ist aber entschieden schwefelhältig; wieso das Originalpräparat von Mathes es nicht war, ist mir unerklärlich, und so lange Herr Fränkel die Darstellung und Untersuchung dieser Albumose nicht selbst beschreibt, kann ich dieser Beobachtung keine Beweiskraft gegen meine Behauptung zusprechen.

Herr Pick hat durch fractionirte Fällung mit Ammonsulfat Albumosen und Peptone getrennt und dabei verschiedene Albumosen erhalten, die er als primäre und secundäre unterscheidet. Am Schlusse seiner Abhandlung sagt Herr Pick: »Ferner ist hervorzuheben, dass die secundäre Albumose C ihrem Verhalten nach und wegen des Fehlens von nichtoxydirtem Schwefel eine Mittelstellung zwischen den secundären Albumosen und dem echten Pepton einnimmt, welche die Verwendung der Schwefelreaction als Unterscheidungsmittel der Albumosen und Peptone nicht als empfehlenswerth erscheinen lässt«. Ich kann dieser Argumentation nicht beipflichten. Eine Scheidung der Albumosen von den Peptonen ist wegen des verschiedenen Verhaltens und des jedenfalls sehr verschiedenen Moleculargewichtes nothwendig. Ich habe den Schwefelgehalt als Unterscheidungsmittel aufgestellt, und für meine Behauptung ist es gleichgiltig, ob der Schwefel in oxydirter oder nichtoxydirter oder in beiden Formen enthalten ist, und ebenso gleichgiltig, ob man eine oder viele Albumosen annehmen muss. Nach meiner Ansicht hat man doch auch in der Chemie des Eiweisses bei der Unterscheidung grösserer Körperclassen auf die chemische Zusammensetzung basirte Merkmale herbeizuziehen und sich doch endlich von Farb- oder Fällungsreactionen zu emancipiren, mögen sie auch für die Trennung brauchbar sein. Der Schwefelgehalt ist für das Albumosenmolekül charakteristisch, die Fällbarkeit durch Ammonsulfat nicht. Und deshalb muss ich an meiner Definition festhalten

Digitized by Google

XIV. SITZUNG VOM 20. MAI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 106, Abth. III., Heft VIII — X (October bis December 1897), womit nun der Druck dieses Bandes in allen Abtheilungen abgeschlossen ist.

Se. Excellenz der Herr Minister für Cultus und Unterricht übermittelt ein Exemplar der Regierungsvorlage des Staatsvoranschlages für das Jahr 1898, Capitel IX, »Ministerium für Cultus und Unterricht« A. B. C. mit dem Bemerken, dass die nachträglich eintretenden Veränderungen seinerzeit bekannt gegeben werden.

Das Präsidium der böhmischen Kaiser Franz Josef-Akademie für Wissenschaften, Literatur und Kunst theilt mit, dass diese Akademie gemeinsam mit der königl. böhmischen Gesellschaft der Wissenschaften, der böhmischen KarlFerdinands-Universität und der Gesellschaft des Museums des Königreiches Böhmen am 18. Juni l. J. um 11 Uhr vormittags im Pantheon des Museums des Königreiches Böhmen eine Festversammlung zur Feier des hundertsten Geburtstages des Historiographen Franz Palacký veranstalten wird, und ladet die kaiserliche Akademie der Wissenschaften zu dieser Feier höflichst ein.

Herr Prof. Dr. Alois Walter in Graz dankt für die ihm zur Drucklegung seiner Publication »Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung« gewährte Subvention.

Herr Heinrich Mache in Wien überreicht eine Abhandlung: »Über Volumänderungen der Gase unter dem Einflusse starker elektromotorischer Kräfte«.

Herr Dr. St. Bernheimer in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Experimentelle Untersuchungen über die Bahnen der Pupillarreaction«.

Digitized by Google

Herr Dr. Wilhelm Figdor, Assistent am pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien, überreicht eine im botanischen Garten zu Buitenzorg auf Java ausgeführte Arbeit, betitelt: »Untersuchungen über die Erscheinung des Blutungsdruckes in den Tropen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Breuer A., Elementar entwickelte Theorie und Praxis der Functionen einer complexen Variablen in organischer Verbindung mit der Geometrie. Wien, 1898; 8°.

Dedekind A., Ein Beitrag zur Purpurkunde. Berlin, 1898; 8°.

Grant Conklin E., The Embryologie of Crepidula. (A Contribution to the Cell Lineage and Early Developments of some Marine Gasteropods.) Boston, 1897; 8°.

Perner J., Études sur les Graptolites des Bohêmes. (IIIième partie; Monographie des Graptolites de l'Étage *E*). Prague, 1897; 4°.

Schaffers S. J. v., Essai sur la théorie des machines électriques a influence. Paris, 1898; 8°.

Serrano Fatigati D. E., Sentimento de la naturaleza en los relieves medioevales españoles. Madrid, 1898; 8°.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. VI. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XV. SITZUNG VOM 10. JUNI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 107, Abth. II b., Heft I — IV (Jänner bis März 1898).

Die Nachricht von dem am 25. Mai d. J. erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes der kaiserlichen Akademie, Herrn Hofrathes und Universitätsprofessors Dr. Friedrich Müller in Wien wurde bereits in der ausserordentlichen Sitzung dieser Classe vom 26. Mai mit der Kundgebung des tiefen Beileides zur Kenntniss genommen.

Herr Dr. J. Ritter Lorenz v. Liburnau, k. k. Sectionschef i. R. in Wien, dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Flysch-Algen gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. F. Becke in Prag, Referent der Erdbeben-Commission für das deutsche Gebiet von Böhmen, übersendet zur Aufnahme in die Sitzungsberichte einen »Bericht über das Graslitzer Erdbeben vom 24. October bis 25. November 1897«, und zwar als VII. Theil der Mittheilungen dieser akademischen Commission.

Ferner übersendet Herr Prof. Becke zur Aufnahme in die Sitzungsberichte als Nr. VIII der Mittheilungen der Erdbeben-Commission eine Abhandlung des Ingenieurs und Stadtgeologen in Karlsbad, Herrn I. Knett, betitelt: »Verhalten der Karlsbader Thermen während des vogtländisch-westböhmischen Erdbebens im October-November 1897«.

Das c. M. Herr Prof. O. Stolz in Innsbruck übersendet eine Abhandlung, betitelt: »Eine neue Form der Bedingung

Digitized by Google

zur Integrirbarkeit einer Function einer Veränderlichen«.

Das Mitglied des wissenschaftlichen Stabes der Expedition S. M. Schiff »Pola«, Herr Regierungsrath J. Luksch in Fiume übermittelt einen »Vorläufigen Bericht über die physikalisch-oceanographischen Untersuchungen im Rothen Meere (6. September 1897 bis 24. März 1898).«

Herr Prof. Dr. Richard Přibram übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz ausgeführte Arbeit des Herrn W. Schieber: »Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfates«.

Herr Emil Oekinghaus, Lehrer an der königl. Baugewerbeschule zu Königsberg i. Pr., übersendet eine Abhandlung: »Über die Zunahme der Dichtigkeit und Abplattung im Innern der Erde, auf Grundlage einer neuen Hypothese.«

Herr Dr. Leopold Kann in Wien übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Farbige Photographie«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht folgende vier Arbeiten aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

1. »Über das Methylphloroglucin« von H. Weidel.
2. »Über das 2, 4-Dimethylphloroglucin«, von H. Weidel und F. Wenzel.
3. »Über das 1, 3, 5 Triamido-2, 4, 6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin von H. Weidel und F. Wenzel.
4. »Zur Kenntniss des Oroselons und Peucedanins« von M. Popper.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht eine Arbeit aus dem physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag von Prof. Dr. Ernst Lecher, betitelt: »Einige Bemerkungen über Aluminiumelektroden in Alaunlösung«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine im chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz ausgeführte Arbeit von Prof. Friedrich Emich: »Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge« (II. Mittheilung).

Das w. M. Herr Director Friedrich Brauer überreicht für die Sitzungsberichte weitere Beiträge zur Kenntniss der *Muscaria schizometopa*, und zwar 1. die zweite Folge der in der Sammlung G. H. Verall's befindlichen Originalstücke der von Bigot, Macquart und Robinen-Desvoidyr beschriebenen Arten und deren Deutung; 2. Nachträge zu den in den Denkschriften (Bd. LX) erschienenen Vorarbeiten zu einer Monographie der *Muscaria schizometopa*.

Digitized by Google

Über den Krystallwassergehalt des Manganosulfates

von

W. Schieber.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Czernowitz.

Während das Gebiet der atomistischen Verbindungen durch die auf der Valenz der Elemente aufgebaute Structurlehre stetig erweitert und theoretisch vertieft wird, harren die sogenannten molecularen Verbindungen (im Sinne Kekulé's, Naumann's etc.) noch der wissenschaftlichen Klärung. Freilich lässt sich nicht leugnen, dass viele der früher als moleculare Verbindungen angesprochenen chemischen Individuen gegenwärtig doch schon structurtheoretisch erklärt werden, mit anderen Worten, dass die Reihe der molecularen Verbindungen in steter Abnahme begriffen ist. Nichtsdestoweniger gibt es noch viele Verbindungen, deren Constitution sich auf Grundlage der Structurlehre, also atomistisch nicht erschliessen lässt, es sei denn, dass man durch gewaltthätige Dehnung der Grösse der Valenz einzelner Elementaratome die monistische Auffassung des Moleküls zu retten sich versucht fühlen würde.

Insbesondere das Gebiet jener molecularen Verbindungen, die unter dem Namen »Krystallwasserverbindungen« bekannt sind, dürfte sich kaum jemals der monistisch aufgefassten Structurlehre unterordnen lassen. Ob dieser Gegensatz einstens doch zu Gunsten der Structurlehre verschwinden wird, wie angesehene Theoretiker, z. B. Horstmann, voraussetzten, erscheint jedenfalls fraglich. Einstweilen tritt an die experimentelle Forschung die Aufgabe heran, durch Herbeischaffung des erforderlichen umfangreichen Materiales jene Vorarbeiten

Digitized by Google

zu liefern, die dereinst den theoretischen Schluss zu ermöglichen berufen sein dürften.

Ein sehr interessantes Beispiel der Krystallwasserverbindungen liefert das Manganosulfat. Es wurde behauptet, und viele der ausführlichen Handbücher der Chemie reproduciren diese Angabe, dass das Manganosulfat je nach den Bedingungen der Entstehungsweise 7, 6, 5, 4, 3, 2 und 1 Moleküle Krystallwasser binden solle. Das Gesetz der multiplen Proportionen träte hier im vollen Umfange hervor. Indess sind diese Angaben relativ alten Datums und wurden bisher meines Wissens überhaupt noch nicht überprüft; ich hielt es daher nicht für überflüssig, alle einschlägigen Beobachtungen nochmals zu controliren, und indem ich im Nachstehenden die gemachten Erfahrungen mittheile, glaube ich gleichzeitig einen Beitrag zur Kenntniss der Krystallwasserverbindungen, welchen bisher ohnehin nur eine stiefmütterliche Behandlung von Seite der Chemiker zu Theil wurde, zu liefern.

Dabei wurde insbesondere im Wege des Experimentes zu ermitteln versucht, ob schon bei einer tieferen Temperatur, als bisher angenommen, ein bestimmter Theil des Krystallwassers abgegeben wird; denn es lässt sich von vorneherein erwarten, dass die zur Bildung eines krystallwasserhaltigen Salzes nöthige Temperatur ein Directiv bildet für den Grad der Temperatur, bei welcher das Krystallwasser zu entweichen beginnt.

Zu den nachstehend beschriebenen Versuchen diente ein aus dem Handelspräparate dargestelltes Salz. Käufliches Manganosulfat wurde durch Schwefelammon aus wässeriger Lösung gefällt, das entstandene Sulfid in verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, und nach hinreichendem Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes hinterblieb das Salz, welches nach Auflösen in Wasser und Auskrystallisiren bei den betreffenden Temperaturen rein erhalten wurde.

Die quantitative Bestimmung des Krystallwassers wurde durchwegs indirect aus dem Gewichtsverluste ermittelt. Den Gehalt an Mangansulfat habe ich direct bestimmt, und zwar als wasserfreies Salz, wobei ich noch die Bemerkung hinzufügen möchte, dass im Falle, als der Glührückstand nicht ganz

Digitized by Google

rein weiss war — eine Erscheinung, die ihre Erklärung in der Reduction des Manganosulfates durch geringe Mengen organischer Substanz, insbesondere des zur Trocknung der Krystalle verwendeten Filtrirpapieres findet —, derselbe nach Befeuchtung mit concentrirter Schwefelsäure, Abrauchen und Glühen schliesslich stets rein weiss erhalten werden konnte.

I.

A. $MnSO_4+7H_2O$.

Dieses Manganosulfatsalz habe ich aus der wässerigen Lösung bei der Temperatur unter 0° rein in Formen der Vitriole erhalten.

Analyse: 0·8372 *g* des rasch zwischen Filtrirpapier in einem kalten Raume getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·3814 *g* an Gewicht, entsprechend 45·55%.

Die Theorie fordert 45·51%.

Das Salz verwittert rasch an der Luft und gibt schon bei nicht hoher Temperatur nach entsprechender Zeit sämmtliches Krystallwasser bis auf ein Molekül ab, ein Verhalten, welches bekanntlich allen Vitriolen eigen ist.

Analyse: 1·5688 *g* Substanz verloren nach 24 Stunden im Acetonbade (circa 55° C.) bis zur Gewichtsconstanz getrocknet 0·6094 *g* Substanz, entsprechend einem Verluste von 38·85%; für $(MnSO_4+7H_2O)-6H_2O$ berechnen sich 39·01%.

B. $MnSO_4+6H_2O$.

In seiner Abhandlung bespricht R. Brandes[1] die Entstehungsweise von $MnSO_4+6H_2O$ mit folgenden Worten: »Wenn das Salz mit 7 Atomen Wasser in einer Temperatur von 6—8° R. zwischen Papier gepresst wird, so verliert es nach und nach gegen 3% Wasser und wird farblos, so dass der Stich ins Rosenfarbene fast völlig verschwindet. Stellt man dasselbe Salz der Einwirkung der Luft in einer Temperatur von 7—9° R. bloss, so verliert es nach einigen Tagen gegen 4·9% Wasser, dann aber verliert es in dieser Temperatur nicht merklich mehr. Dieses scheint dafür zu sprechen, dass sich in

[1] Poggend. Annalen der Physik und Chemie, 1830, Bd. 20, S. 556 ff.

Digitized by Google

diesem Falle ein Salz mit 6 Molekülen Wasser bildet.« Ob seither diese Angabe von Brandes nachcontrolirt wurde, konnte ich aus der mir zugänglichen Literatur nicht entnehmen. Bezeichnend ist, dass in grösseren neueren Werken das in Rede stehende Salz nicht mehr angeführt wird. So in Dammer's Handbuch der organischen Chemie, Gmelin-Kraut's Handbuch der anorganischen Chemie und Graham Otto's Lehrbuch der anorganischen Chemie. Dagegen findet sich noch in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie[1] die Angabe von Brandes, betreffend die Existenz dieses Salzes. Ich hielt es nicht für überflüssig, die Frage der Existenz dieses Salzes durch experimentelle Prüfung zu entscheiden.

Von dem rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Manganosulfat $MnSO_4+7H_2O$ verloren im Versuche Nr. 1 bei 10—12° C.:

0·9358 *g* nach 24stündigem Stehen 0·1345 *g*, entsprechend 14·37%;
0·9358 *g* nach weiterem 24stündigen Stehen 0·162 *g*, entsprechend 17·31%;
0·9358 *g* nach weiterem 24stündigen Stehen 0·1778 *g*, entsprechend 18·99%;

im Versuche Nr. 2 bei 3—4° C.:

0·8235 *g* nach 24stündigem Stehen 0·0408 *g*, entsprechend 4·95%;
0·8235 *g* nach weiterem 24stündigen Stehen 0·073 *g*, entsprechend 8·86%;
0·8235 *g* nach weiterem 24stündigen Stehen 0·0935 *g*, entsprechend 11·35%.

Für den Übergang von $(MnSO_4+7H_2O)$ zu $(MnSO_4+6H_2O)$ ergibt sich theoretisch 10·18% Gewichtsverlust.

Wie die vorstehend angeführten Versuche lehren, findet somit keine längere Zeit anhaltende Constanz des Gewichtes statt, welche auf das Salz mit 6 Molekülen Krystallwasser stimmen würde; vielmehr schreitet der Verwitterungsprocess

[1] Bd. 7, S. 83.

Digitized by Google

regelmässig fort, so zwar, dass sogar mehr als 2 Moleküle Wasser abgegeben werden.

C. $MnSO_4+5H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt in dem Kupfervitriole ähnlichen Formen bei einer Temperatur von 15—20° C.

Analyse: 1·1468 *g* des rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·4288 *g* Substanz, entsprechend 37·39% Die Theorie fordert 37·37%.

Regnault[1] führt für die Existenzphase dieses Salzes die Temperatur von 7—20° C., Marignac[2] 15—20° C. an. Nach meinen Erfahrungen schliesse ich mich der Angabe von Marignac an, da ich Gelegenheit hatte zu beobachten, dass unterhalb 10° C. neben dem Salze mit 5 Molekülen Wasser auch jenes mit 7 Molekülen Wasser sich oft bildet. Das Salz mit $5H_2O$ verwittert ebenfalls leicht an der Luft, bei mässiger Wärme getrocknet verliert es, wie das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser, alles Krystallwasser, ausgenommen das letzte Molekül. Im Acetonbade vollzog sich dieser Wasserverlust bereits nach zwölfstündigem Trocknen, im Ätherdampfbade (circa 35° C.) nach circa 60stündiger Einwirkung.

I. Analyse: 1·6488 *g* lufttrockener Substanz verloren, im Acetondampfbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 0·4886 *g* an Gewicht, entsprechend einem Procentgehalte von 29·63.

II. Analyse: 1·1494 *g* lufttrockener Substanz verloren, im Ätherdampfbade bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, 0·342 *g* an Gewicht, entsprechend einem Procentgehalte von 29·76. Für $(MnSO_4+5H_2O)-4H_2O$ berechnen sich 29·89% Gewichtsverlust.

Schon im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur bis zur Gewichtsconstanz getrocknet verliert das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser nach längerer Zeit die vorerwähnten 4 Moleküle.

Analyse: 1·3871 *g* lufttrockener Substanz ergaben nach 35tägigem Stehen einen Verlust von 0·4096 *g*, entsprechend 29·53%, eine Grösse, die mit der theoretisch berechneten gut übereinstimmt.

---

[1] Annal. Chim. Phys., 76, 200.

[2] Recherches, 39.

Digitized by Google

Sogar bei gewöhnlichem Luftdruck, über Schwefelsäure unter einer Glasglocke stehen gelassen, verliert das Salz nach entsprechend langer Zeit 4 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: 1·4476 *g* $MnSO_4+5H_2O$ verloren nach circa 50tägigem Stehen, wobei inzwischen naturgemäss das Gewicht der Substanz controlirt und eine stete Abnahme constatirt wurde, 0·4282 *g* an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 29·59%, statt der theoretisch berechneten Menge 29·89%.

Das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser soll nach den Angaben von Brandes auch entstehen, indem man das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser »mit absolutem Alkohol übergossen, einige Zeit unter öfterem Umschütteln stehen lässt«. Ähnlich äussert sich R. Biedermann in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, nach welchem der Manganvitriol ($MnSO_4+7H_2O$), mit wasserfreiem Alkohol befeuchtet, einige Zeit bei 10° C. stehen gelassen, zu einem Pulver von der Zusammensetzung $MnSO_4+5H_2O$ zerfallen soll. Es befremdet nicht, wenn das Salz mit 7 Molekülen Krystallwasser unter diesen Bedingungen einen Theil des Krystallwassers verliert, unwahrscheinlich jedoch erschien es mir, dass sich auf diesem Wege glatte stöchiometrische Beziehungen ergeben sollten, zumal Brandes überhaupt keine Temperaturangaben anführt. Meine Versuche bestätigten die Brandes'schen Angaben nicht.

Versuch Nr. 3.

Manganvitriol zu einem feinen Pulver verrieben, mit absolutem Alkohol unter öfterem Umschütteln bei der Temperatur von 10—12° C. durch 4 Stunden stehen gelassen, gab an letzteren bereits 12·78% Krystallwasser ab, statt 8·15%.

Analyse: 0·4401 *g* des rasch bei 10° C. vom Alkohol befreiten Salzes verloren beim Glühen 0·1441 *g* an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 32·74%.

Versuch Nr. 4.

Dasselbe Salz, ähnlich behandelt, jedoch 24 Stunden dem Alkoholeinfluss ausgesetzt, gab sogar 24·69% Krystallwasser ab.

Digitized by Google

Analyse: 1·2632 *g* lufttrockener Substanz ergaben bei dem Glühen einen Gewichtsverlust von 0·2632 *g*, entsprechend einem Verluste von 20·83%.

Versuch Nr. 5.

Manganvitriol, mit circa 100facher Menge absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln durch 8 Tage bei mittlerer Temperatur stehen gelassen, gab an letzteren 27·85% Krystallwasser ab.

Analyse: 0·5900 *g* vorstehend behandelter lufttrockener Substanz verloren beim Glühen 0·1043 *g* an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 17·67%.

Versuch Nr. 6.

Manganvitriol, mit circa 200facher Menge absoluten Alkohols unter öfterem Umschütteln durch 20 Tage bei mittlerer Temperatur (20° C. nicht übersteigend) stehen gelassen, gab an letzteren bereits 31·57% Krystallwasser ab.

Analyse: 0·4039 *g* vorstehend behandelter lufttrockener Substanz verloren beim Glühen 0·0664 *g* an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 13·95%.

Das heisst:

Das Manganosulfat enthielt:	Entsprechend Moleküle Krystallwasser:
Nach vierstündiger Einwirkung von Alkohol 32·74% Krystallwasser	4·07
Nach 24stündiger Einwirkung von Alkohol 20·83% Krystallwasser	2·21
Nach achttägiger Einwirkung von Alkohol 17·67% Krystallwasser	1·79
Nach 20tägiger Einwirkung von Alkohol 13·95% Krystallwasser	1·35

Für $MnSO_4+5H_2O$ berechnet sich 37·37%. Diese Analysen lehren, dass die durch Alkohol bewirkte Wasserentziehung in ähnlicher Weise erfolgt, wie dies durch meine Versuche für die Wasserabgabe im Vacuum nachgewiesen wurde. Wenn manche Forscher aus einzelnen leidlich stimmenden Analysen Schlussfolgerungen auf scharfe stöchiometrische Beziehungen zogen, so haben sie offenbar einer zufälligen Übereinstimmung

Digitized by Google

zu grosse Bedeutung beigelegt. Edo Classen[1] erwähnt, dass man das Salz mit 5 Molekülen Krystallwasser erhält, wenn eine wässerige Lösung desselben mit 95% Alkohol versetzt wird. Hiebei scheidet sich sämmtliches Salz als syrupartige Flüssigkeit ab, aus der das Salz beim ruhigen Stehen in Form grosser Krystalle, bei starkem Umschütteln als Krystallmehl erhalten wird.[2] Nach den vorerwähnten Darlegungen ist dieses von vornherein wenig wahrscheinlich, und ein von mir unter Einhaltung der von Classen vorgeschriebenen Bedingungen angestellter Versuch hat dessen Angabe nicht bestätigt.

Versuch Nr. 7.

Analyse: 0·5877 *g* des nach Edo Classen in Form von Krystallen abgeschiedenen, bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Filtrirpapier rasch getrockneten Salzes verloren beim Glühen 0·2086 *g* an Gewicht, entsprechend einem Verluste von 35·49%. Die Theorie fordert für 5 Moleküle 37·37%.

D. $MnSO_4 + 4H_2O$.

In der neuesten, im Jahre 1897 erschienenen Auflage des Gmelin'schen Handbuches der anorganischen Chemie von Kraut-Hilger findet sich die Angabe, dass das Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser nach früherer Annahme rhombisch, nach neueren Untersuchungen von Marignac[3] monoklin krystallisire. Als specifisches Gewicht dieser Verbindung wird die Kopp'sche Zahl 2·092 und die Topsöe'sche Zahl 2·261 angegeben, zwei so differirende Zahlen, dass die Verfasser des Handbuches sich veranlasst fühlten, an der Richtigkeit der Kopp'schen Zahl zu zweifeln und die Vermuthung auszusprechen, dass Kopp vielleicht das Salz mit 5 Molekülen Wasser zu seinen Bestimmungen verwendet habe. Meine diesbezüglichen Untersuchungen lehrten, dass das Manganosulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser in zwei verschiedenen Krystallformen, also dimorph, je nach den Temperaturverhältnissen auftrete, eine Thatsache, die, wie ich nachträglich bei Sichtung

[1] Centralblatt, 1887, S. 382; Pharm. Rundschau, 5, S. 35.

[2] Die unerlässliche Angabe der Temperatur, bei welcher die Abscheidung der Krystalle stattfand, ist in der citirten Abhandlung nicht enthalten.

[3] Recherches, 38; Jahresber. für Chemie, 1855. 380.

Digitized by Google

der vorhandenen Literatur fand, im Arzruni'schen Werke[1] »Die Beziehungen zwischen Krystallform und chemischer Zusammensetzung« bereits erwähnt ist. Demnach krystallisirt das $MnSO_4+4H_2O$ sowohl rhombisch, als monoklin.

α) Rhombisches $MnSO_4+4H_2O$.

Lässt man eine gesättigte Lösung von Manganosulfat bei ungefähr 25—31° C. auskrystallisiren, so erhält man prismatische Formen, welche nach Regnault rhombisch sind.

Analyse: 0·9780 *g* des zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes erlitten bei dem Glühen einen Verlust von 0·3170 *g*, entsprechend 32·41%. Für $4H_2O$ berechnen sich theoretisch 32·39%.

Das Salz verliert, im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, nach circa 40 Tagen 3 Moleküle Krystallwasser.

Analyse: 1·2884 *g* des zwischen Filtrirpapier getrockneten Salzes verloren 0·3094 *g*, entsprechend 24·01%. Theoretisch berechnet sich hiefür der Werth 24·23%.

β) Monoklines $MnSO_4+4H_2O$.

In der Absicht, ein wasserärmeres krystallisirtes Manganosulfat etwa mit 3 Molekülen Krystallwasser zu erhalten, liess ich eine gesättigte Manganosulfatlösung bei etwas höherer Temperatur (35—40° C.) im geheizten Luftbade auskrystallisiren. Allmälig schieden sich Krystalle von zweierlei Habitus neben undurchsichtigen Rinden ab. Die Ersteren, mechanisch gesondert, ergaben theils Formen des bei der Krystallisation zwischen 25—30° C. auf 4 Moleküle Krystallwasser stimmenden, an der Luft ziemlich beständigen Salzes, theils an der Luft rasch verwitternde, briefcouvertartige Krystalle, deren sorgfältige und rasch ausgeführte Analyse gleichfalls auf 4 Moleküle Krystallwasser stimmte. Diese Form der Krystalle scheidet sich oft bloss in geringeren Mengen ab, wie denn überhaupt ihre Entstehung von gewissen äusseren Einflüssen abzuhängen scheint, die genau festzustellen mir nicht gelang. Jedenfalls ist die richtige Einhaltung der Temperatur einer der wichtigsten Factoren.

[1] Graham Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie, 1893, Bd. I, Abth. 3, S. 44.

Digitized by Google

Analyse: 0·702 *g* des sehr rasch zwischen Filtrirpapier getrockneten und sofort gewogenen Salzes verloren beim Glühen 0·2266 *g* an Gewicht, entsprechend einem Procentverluste von 32·27. Die Theorie verlangt 32·37%.

Die gleichzeitig abgeschiedenen Krusten waren nach nachstehender Analyse mehr oder weniger verwittertes Salz mit 4 Molekülen Krystallwasser.

I. Analyse: 0·9698 *g* der isolirten und rasch getrockneten Krusten verloren beim Glühen 0·2246 *g* an Gewicht, entsprechend 23·16%.

II. Analyse: 0·779 *g* einer zweiten Partie solcher Krusten verloren beim Glühen 0·1720 *g* an Gewicht, entsprechend 22·08%.

Die Theorie fordert für 2 Moleküle Krystallwasser 19·27, für 3 Moleküle 26·36% Glühverlust.

Die monokline Form des $MnSO_4+4H_2O$ gibt ihren Krystallwassergehalt, exclusive das letzte Molekül, ebenfalls leicht ab.

Analyse: 1·2846 *g* des rasch getrockneten und gewonnenen Salzes gaben bereits nach 12stündigem Erhitzen im Acetonbade 0·3106 *g* Wasser ab, entsprechend 24·16%, eine Zahl, welche mit der theoretisch aus ($MnSO_4+4H_2O-3H_2O$) berechneten — 24·23% — gut übereinstimmt.

E. $MnSO_4+3H_2O$.

Die Thatsache, dass das Krystallwasser des Manganosulfates mit 7, 5 und mit 4 Molekülen Krystallwasser schon bei mässiger Temperatur bis auf ein letztes Molekül abgegeben wird, sowie die weitere Thatsache, dass schon beim Krystallisirenlassen der gesättigten Manganosulfatlösung bei 40° Krusten abgeschieden werden, deren Krystallwassergehalt kleiner ist als 3 Moleküle, legt den Gedanken nahe, ein Manganosulfat mit 3 Molekülen Krystallwasser existire überhaupt nicht; wenigstens gaben mir zahlreiche, in der Absicht unternommene Versuche, ein Salz von der Zusammensetzung $MnSO_4+3H_2O$ zu erhalten, stets ein negatives Resultat. Da aber in der vorhandenen Literatur von verschiedenen Forschern Angaben über die Entstehung dieses Salzes vorliegen, so hielt ich für nöthig, dieselben durch Controlversuche zu prüfen.

Zunächst zeigten meine sub $MnSO_4+5H_2O$ mitgetheilten Versuche im Gegensatze zu den Angaben von Brandes,[1] dass

[1] Poggendorff, Ann., 20, 585.

Digitized by Google

Alkohol schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man den Versuch nicht zu rasch unterbricht, sondern der Einwirkung des Alkohols die nöthige Zeit gewährt, dem Manganvitriol mehr Krystallwasser entzieht, als dem Salze mit 3 Molekülen Krystallwasser entspricht. Siedender Alkohol wird offenbar noch energischer und rascher wasserentziehend wirken müssen. Thatsächlich konnte ich bereits bei dreistündiger Einwirkung von siedendem Alkohol auf Manganvitriol ($MnSO_4+7H_2O$) constatiren, dass dieses Salz beinahe 6 Moleküle Krystallwasser verloren hat.

Versuch Nr. 8.

Die zu einem feinen Pulver verriebenen Krystalle von Manganvitriol mit Alkohol übergossen und in einem Kolben auf dem Wasserbade unter Rückflusskühlung durch 3 Stunden erhitzt, gaben an Alkohol 34·19% Wasser ab.

Analyse: 1·0536 *g* des rückständigen, zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Pulvers verloren beim Glühen 0·1194 *g* an Gewicht, entsprechend 11·33%.

Die Theorie verlangt für $(MnSO_4+7H_2O)-6H_2O$ ..... 10·65%
» » » » $(MnSO_4+7H_2O)-5H_2O$ ..... 19·27%
» » » » $(MnSO_4+7H_2O)-4H_2O$ ..... 26·36%.

Nach diesem Versuche unterliegt es keinem Zweifel, dass der heisse Alkohol stärker wasserentziehend wirkt und ein Salz mit weit weniger als 3 Molekülen Krystallwasser liefert, und hätte ich den Versuch, was ich für unnöthig erachtete, noch auf längere Zeit als auf 3 Stunden ausgedehnt, so hätte ich bei der Analyse höchstwahrscheinlich ein genau auf $MnSO_4+H_2O$ stimmendes Resultat erhalten.

Zeisel erwähnt im Damer'schen[1] Handbuche der anorganischen Chemie, dass nach Brandes $MnSO_4+3H_2O$ aus $MnSO_4$ durch Aufnahme von Wasser an der Luft entstehen soll.

Ich habe zum Zwecke der Controle dieser Angabe genau im Sinne von Brandes die α-Modification des $MnSO_4+4H_2O$

[1] Bd. III, S. 571.

Digitized by Google

bis zur Gewichtsconstanz schwach geglüht und auf das Verhalten bezüglich der Wasserabsorption geprüft.

Versuch Nr. 9.

0·7194 *g* bis zur Gewichtsconstanz geglühten $MnSO_4+4H_2O$ wurden in einem Tiegel unter einer Glasglocke hingestellt, unter welcher sich ein Porzellangefäss befand, in welches zeitweise einige Tropfen Wasser eingeführt wurden, um die unter der Glasglocke befindliche Luft schwach mit Wasserdämpfen zu sättigen. Das Salz nahm thatsächlich Wasser aus der Umgebung auf, und zwar in nachfolgender Weise:

Nach		24stündigen	Stehen	0·1048 *g*	Wasser,	entsprechend	14·56%
»	weiterem	»	»	»	0·1992 *g*	»	»	27·68
»	»	»	»	»	0·2339 *g*	»	»	32·51
»	»	»	»	»	0·2571 *g*	»	»	35·73
»	»	»	»	»	0·2918 *g*	»	»	40·56
»	»	»	»	»	0·3218 *g*	»	»	44·79
»	»	»	»	»	0·3492 *g*	»	»	48·54
»	»	»	»	»	0·4168 *g*	»	»	57·93.

Das krystallwasserfreie Salz nimmt demnach so ziemlich gleichmässig Feuchtigkeit aus der Umgebung auf, erweist sich mithin hygroskopisch, allein stöchiometrische Beziehungen sind nirgends genau feststellbar. Bei hinreichend langem Stehen (ein besonderer Versuch erforderte 4 Wochen) nimmt das wasserfreie Salz unter den angeführten Umständen sogar über 80% Wasser auf, eine Zahl, die sich bereits dem Verhältnisse $MnSO_4+7H_2O$ nähert. Dem auf den Nachweis der Existenz eines Manganosulfates mit 3 Molekülen Krystallwasser abzielenden Versuch von Brandes kann ich folglich nach meinen Versuchen keine Beweiskraft zusprechen.

Graham[1] will unterhalb der Kochhitze aus entsprechend concentrirten Manganosulfatlösungen die Abscheidung von weissen undurchsichtigen Rinden beobachtet haben, deren Zusammensetzung auf ein Manganosulfat mit 3 Molekülen Krystallwasser stimmen soll. Weiters will Regnault[2] beim

[1] Phil. Mag., Ser. 6, 420.

[2] Annal. Chim. Phys., 76, 200.

Digitized by Google

Krystallisiren des Manganosulfates zwischen 20 und 30°. Marignac[1] zwischen 30 und 40° Abscheidung von Krusten von der vorangeführten Zusammensetzung gewonnen haben.

Alle diese Angaben stehen mit meinen vielen einschlägigen Untersuchungen in Widerspruch. Was die letztere Angabe Marignac's betrifft, so ist diese durch die sub β) $MnSO_4+4H_2O$ angeführten Versuche und Analysen als widerlegt zu betrachten. Bei der Krystallisation zwischen 20—30° beobachtete ich überhaupt keine Bildung von Krusten; wenn Regnault trotzdem bei seinen Versuchen Krustenbildung wahrgenommen hat, so möchte ich diesen Umstand dadurch erklären, dass in Folge zu langen Stehens ausserhalb der Mutterlauge die abgeschiedenen Krystalle von $MnSO_4+4H_2O$ theilweise im Verwitterungsprocesse des Krystallwassers beraubt wurden.

Vergleicht man den Wassergehalt von Salzen, die bei einer bestimmten Temperatur aus einer Lösung sich ausgeschieden haben, mit solchen, die aus einer Lösung von höherer Temperatur gewonnen wurden, so zeigt sich, dass derselbe geringer ist, allenfalls auch gleich sein kann, niemals aber grösser ist. Nun erhielt ich, wie der früher sub β) $MnSO_4+4H_2O$ erwähnte Versuch zeigt, zwischen 35—40° Krystalle von der Zusammensetzung $MnSO_4+4H_2O$, gemischt mit Krusten, welche einen Wassergehalt aufwiesen, der in allen Fällen geringer war als es die Formel $MnSO_4+3H_2O$ verlangt. Ein ergänzender Krystallisationsversuch, bei der Temperatur 55° angestellt, ergab, wie dies nach dem früher Gesagten vorauszusehen war, Krusten, deren Wassergehalt noch niedriger, nämlich nur 17·9% betrug, während die Formel $MnSO_4+3H_2O$ 26·36%, die Formel $MnSO_4+2H_2O$ 19·27% verlangt. Es ist danach klar, dass bei einer der Siedehitze des Wassers nahen Temperatur, wie sie Graham bei seinen Versuchen eingehalten zu haben behauptet, unmöglich Krystalle von der Zusammensetzung $MnSO_4+3H_2O$ erhalten werden konnten, wie auch meine Versuche bestätigen.

Versuch Nr. 10.

Analyse: 1·5664 *g* der rasch zwischen Filtrirpapier lufttrocken gemachten Krusten verloren beim Glühen 0·2704 *g* Wasser.

[1] L. c.

Digitized by Google

Nach Brandes (L. Gmelin's Handbuch der anorganischen Chemie) soll endlich das Salz $MnSO_4+4H_2O$ durch Stehenlassen im Vacuum neben Vitriolöl entstehen. Diese Angabe ist durch meinen Versuch mit $MnSO_4+5H_2O$ indirect als widerlegt zu betrachten.

Unter Zugrundelegung meiner, die einzelnen Literaturangaben controllirenden Versuche muss ich somit die Existenz eines Manganosulfates mit 3 Molekülen Krystallwasser bestreiten.

E. $MnSO_4+2H_2O$.

In der Literatur finden sich hinsichtlich der Bildung dieser krystallwasserhaltigen Verbindung folgende zwei Angaben:

I. Nach Thorpe und Watts[1] beim Kochen des $MnSO_4+7H_2O$ mit absolutem Alkohol;

II. nach Brandes beim Schmelzen des $MnSO_4+7H_2O$ bei 108°, wobei sich »bei der Concentrirung der Schmelzmasse« das Salz mit $2H_2O$ abscheiden soll

Die Angabe von Thorpe-Watts kann ich unter Berufung auf meinen Versuch Nr. 8 als unrichtig hinstellen. Zum Überflusse sei der Angabe Brandes nochmals erwähnt, der zu Folge beim Behandeln des $MnSO_4+7H_2O$ mit absolutem Alkohol das Salz mit 3 Molekülen Krystallwasser abgeschieden werden soll.

Brandes hat das Salz $MnSO_4+7H_2O$ in einer Platinschale über der Weingeistflamme erhitzt. Dabei soll es schon bei 10° R. weich, bei 15° dickflüssig, bei 20° R. zu einer breiartigen weissen Masse geworden sein, während sich bei 30° R. einzelne durchscheinende Stellen zeigten und die Masse dünnflüssiger wurde, ohne dass jedoch eine völlige Auflösung des Salzes im Krystallwasser erfolgte. Der opake, dickflüssige Zustand erhielt sich bis zur Siedetemperatur, und die nach dem Erkalten erhaltene harte Masse soll das Salz mit 2 Molekülen Wasser gewesen sein.

Es geht wohl nicht an, in einer Platinschale direct über der Weingeistflamme Temperaturen von 10, 15 und 20° R. zu

[1] Graham Otto's Ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie, IV, I. Abth., S. 501 ff.

Digitized by Google

messen, und ich hätte dieses unexacte Verfahren von Brandes nicht erwähnt, wenn seine Angaben nicht in den neuesten Auflagen grösserer Handbücher Aufnahme gefunden hätten.

So erwähnt z. B. R. Biedermann in Ladenburg's Handwörterbuch der Chemie, dass das siebenfach gewässerte Salz bei 18° schmilzt und dass, wenn man die so erhaltene Flüssigkeit etwas concentrirt, als Abscheidungsproduct ein Salz mit 2 Molekülen Krystallwasser erhalten wird.

Zur Controle dieser Angabe habe ich eine Eprouvette, welche das siebenfach gewässerte Manganosulfat enthielt, in ein auf constant 18° C. erwärmtes Wasserbad eingesenkt und eine halbe Stunde darin gelassen. Anscheinend blieb das Salz ganz unverändert, von einer Verflüssigung oder gar Schmelzung war keine Spur wahrnehmbar. Um jedoch dem Einwande zu begegnen, dass unter anderen Verhältnissen es doch vielleicht gelänge, das betreffende Salz darzustellen, habe ich noch weitere Versuche angestellt. Bei denselben liess ich mich zunächst von der Erfahrung leiten, dass krystallwasserreichere Salze mit der zur Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit auf eine höhere Temperatur erwärmt, ebenfalls ihr Krystallwasser verlieren. ein Versuch bei welchem man die Gefahr etwaiger Verwitterung des Salzes völlig ausschliesst.

Anderseits konnte ich mir die Eigenthümlichkeit des Manganosulfates zu Nutze machen, bei mittlerer Temperatur (circa 45° C.) in Wasser das Maximum der Löslichkeit zu erreichen und mit Steigerung der Temperatur allmälig schwerer löslich zu werden. Das bei entsprechend höherer Temperatur ausgesättigter Manganosulfatlösungen sich abscheidende Salz konnte Anhaltspunkte bieten, ob sich Gemenge oder stöchiometrisch scharf definirte Verbindungen unter bestimmten Bedingungen erhalten lassen.

Versuch Nr. 11.

Eine fein verriebene Menge chemisch reiner $MnSO_4 + 7H_2O$ wurde in eine Stöpselflasche mit soviel Wasser versetzt, dass noch der grössere Theil des Salzes ungelöst blieb, hernach wurde die Flasche sammt Inhalt auf einem Wasserbade von der Temperatur 63—67° C. unter öfterem Umschütteln durch

Digitized by Google

8 Stunden stehen gelassen, endlich wurde der ungelöst gebliebene Theil des Salzes auf einer Thonplatte abgesaugt, rasch lufttrocken gemacht und auf seinen Wassergehalt analysirt.

Analyse: 1·7632 *g* des lufttrockenen Rückstandes verloren beim Glühen 0·3512 *g* vom Gewichte, entsprechend einem Krystallwasserverluste von 19·91%.

Versuch Nr. 12.

In derselben Art wie Versuch Nr. 11, nur wurde ein Wasserbad von 75—80° in Anwendung gebracht.

Analyse: 1·1378 *g* des lufttrockenen Rückstandes verloren beim Glühen 0·2278 *g* vom Gewichte, entsprechend einem Krystallwasserverluste von 20·01%.

Versuch Nr. 13.

Eine bei ungefähr 40° bereitete, gesättigte klare Lösung von Manganosulfat wurde in einer Schüttelvorrichtung im Luftbade bei der Temperatur 60—62° C. in einer fest verschlosssenen Stöpselflasche in steter Bewegung erhalten. Nach längerer Zeit begann sich die Flüssigkeit zu trüben und schied endlich eine zur Analyse hinreichende Menge eines Salzes ab. Das Präcipitat wurde rasch von der Mutterlauge befreit, auf einer Thonplatte lufttrocken gemacht und untersucht.

Analyse: 0·6914 *g* des Präcipitates verloren beim Glühen 0·147 *g* vom Gewichte, entsprechend einem Verluste von 21·26%.

Versuch Nr. 14.

Ausführung in der Art des vorstehenden Versuches, Luftbadtemperatur 70° C.

Analyse: 0·7808 *g* des Präcipitates verloren beim Glühen 0·1517 *g* vom Gewicht, entsprechend einem Verluste von 19·94%.

Versuch Nr. 15.

Ausführung wie bei Nr. 11, Luftbadtemperatur 80° C.

Analyse: 0·578 *g* des Präcipitates verloren beim Glühen 0·1102 *g* vom Gewichte, entsprechend einem Verluste von 19·06%.

Versuch Nr. 16.

Ausführung wie bei Nr. 11, Luftbadtemperatur 90°.

Digitized by Google

Analyse: 0·7469 *g* des Präcipitates verloren beim Glühen 0·1359 *g* vom Gewichte, entsprechend 18·19%.

Die Theorie fordert für $MnSO_4+2H_2O$..... 19·27%
» » » » $MnSO_4+1H_2O$..... 10·66%.

Die allmählige regelmässige Verringerung des Krystallwassergehaltes mit Steigerung der Temperatur ist mir der unzweideutige Beweis dafür, dass die Präcipitate Gemische, aber keine einheitlichen Krystallwasserverbindungen darstellen. Die Versuche Nr. 15 und 16 ergeben sogar schon Zahlen, die unter 2 Molekülen Krystallwasser liegen.

Nach alledem ist kein Grund vorhanden, die Existenz von $MnSO_4+2H_2O$ gelten zu lassen.

G. $MnSO_4+H_2O$.

Der beste Beweis für die Existenz dieses Salzes ist das Mineral Szmikit. Nach vorerwähnten Versuchen bildet sich dasselbe aus dem krystallwasserreicheren Manganosulfat beim entsprechenden Trocknen, wobei die Höhe der Temperatur auch ersetzt werden kann durch eine längere Dauer von Einwirkung der niederen Temperatur. Wenn Pettersson die Temperatur 150°, Graham 194—210°, Thorpe 100° etc. gleichsam als Grenze anführen, bei welcher die krystallwasserreicheren Manganosulfate das Krystallwasser exclusive das letzte Molekül verlieren, so müssen alle diese Angaben als willkürliche angesprochen werden. Aus diesen Zahlen lässt sich nur der Schluss ziehen, dass der Existenzfähigkeit des $MnSO_4+H_2O$ ein entsprechend grosses Temperaturintervall gezogen ist.

Das letzte Krystallwassermolekül wird erst bei höherer Temperatur (nach Thorpe und Watts z. B. bei 280°) abgegeben.

H. $MnSO_4$.

Das krystallwasserfreie Salz bleibt als Rückstand (als weisses Pulver) beim schwachen Glühen der krystallwasserhaltigen Manganosulfate zurück. In Krystallen oder als Präcipitat aus Lösungen ist dasselbe meines Wissens bisher noch nicht erhalten worden. Die einzige Angabe über seine Bildung, die ich überhaupt in der Literatur vorfand, rührt von Gerlach

Digitized by Google

her,[1] welcher behauptet, dass die in der Siedehitze gesättigte Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls beim Kochen eine Salzhaut bildet, die beim Erkalten verschwindet, und dass bei weiterem Eindampfen ein wasserfreies Salz sich abscheidet. Diese Angabe an und für sich unwahrscheinlich, ist schon durch die Beobachtungen von Kühn und Ohlmann[2] als widerlegt zu betrachten, welche fanden, dass beim raschen Einkochen einer Manganosulfatlösung sich das Salz mit einem Molekül Krystallwasser abscheidet.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit lässt sich in folgenden kurzen Sätzen zusammenfassen:

1. Manganosulfat scheidet sich je nach der Temperatur aus der wässerigen Lösung mit 7, 5, 4 und 1 Molekül Krystallwasser ab.

2. Manganosulfat mit 4 Molekülen Krystallwasser ist dimorph.

3. Manganosulfat mit 6, 3 und 2 Molekülen Krystallwasser existirt nicht.

---

[1] Jahresber. f. Chemie 1866, S. 129.

[2] Schweiger's Journ. f. Chemie u. Phys. 61, 239.

Digitized by Google

Über das Methylphloroglucin

von

H. Weidel.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Wie in jüngster Zeit berichtet wurde,[1] lässt sich die Salzsäureverbindung des sym. Triamidobenzols durch längeres Erhitzen mit Wasser auf 100° C. nahezu quantitativ in Phloroglucin überführen. Durch Anwendung dieser Reaction auf die sym. Triamidoproducte der Homologen des Benzols konnte erwartet werden, dass dabei die Bildung der bis nun nicht bekannten Homologen des Phloroglucins stattfindet, da voraussichtlich das 2, 4, 6-Triamido-Toluol, das 2, 4, 6-Triamido-*m*-Xylol und das Triamidomesitylen in Form der Salzsäureverbindungen bei der Hydrolyse auch Chlorammonium abspalten und im Sinne der Gleichungen

$$C_6H_2(CH_3)(NH_2, HCl)_3 + 3H_2O = C_6H_2(CH_3)(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

$$C_6H(CH_3)_2(NH_2, HCl)_3 + 3H_2O = C_6H(CH_3)_2(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

$$C_6(CH_3)_3(NH_2, HCl)_3 + 3H_2O = C_6(CH_3)_3(OH)_3 + 3NH_4Cl$$

in sym. Trioxyproducte der homologen Benzole übergehen werden.

Diese Voraussetzungen haben durch die Versuche völlige Bestätigung erfahren und ich will in den folgenden Mittheilungen über die Darstellung und Eigenschaften der homologen Phloroglucine berichten und mit dem 1-Methyl-2, 4, 6-Trioxybenzol (Methylphloroglucin) beginnen.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 755.

Digitized by Google

Das Triamidotoluol habe ich für die ersten Versuche aus 2, 4, 6-Trinitrotoluol, welches nach der Methode von Hepp[1] gereinigt war, durch Reduction mit Zinn und Salzsäure dargestellt; später wurde das käufliche, von der chemischen Fabrik in Griesheim bei Frankfurt bezogene Trinitrotoluol direct verarbeitet. Je 50 *g* desselben wurden mit 245 *g* Zinn und 500 cm^3 Salzsäure (33procentig) reducirt. Nach beendeter Einwirkung wurde der etwas verdünnten Lösung 150 *g* Chlorammonium zugegeben, um zwei Drittel der verwendeten Zinnmenge in die Doppelverbindung ($SnCl_2+2NH_4Cl$) zu verwandeln und hierauf soweit eingedampft, dass das Ganze nach dem Erkalten zu einem dicken Krystallbrei erstarrte. Die dickliche, röthlichgelb gefärbte Lauge, welche mittelst der Pumpe von den Krystallen abgesaugt war, wurde neuerdings concentrirt. Schliesslich wurde sowohl die Salzmasse, als auch die letzten zähflüssigen Mutterlaugen mit Alkohol (4—5 *l*) in der Kälte extrahirt. Dabei findet Lösung der Zinndoppelverbindung des Triamidotoluolchlorhydrates statt, während das Zinnchlorür-Chlorammonium ($SnCl_2+2NH_4Cl$) ungelöst zurückbleibt. Der nach dem Abdestilliren des Alkohols hinterbleibende Rückstand wurde in einer grösseren Menge Wasser gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Das vom Schwefelzinn ablaufende, nahezu farblose Filtrat liefert nach dem Abdestilliren im Vacuum einen gelblichgrau gefärbten, krystallinischen Rückstand, der durch längeres Erhitzen im Vacuum auf 100° C. von der anhaftenden Salzsäure befreit wird. Die Lösung von je 150 *g* dieses nicht weiter gereinigten Productes in 6 *l* Wasser, aus welchen durch Auskochen vorerst die Luft ausgetrieben war, wurde unter Rückfluss circa 30 Stunden im Sieden erhalten.[2] Nach dieser Zeit wird die Flüssigkeit im Vacuum auf beiläufig $^3/_4$ *l* abdestillirt. Da das Methylphloroglucin im Wasser ausserordentlich leicht löslich ist, so kann eine Abscheidung und Trennung

---

[1] Ann. der Chem. und Pharm. 215, 344.

[2] Die Lösung des Amidoproductes, welches aus dem Griesheimer Trinitrotoluol dargestellt war, hat nach dieser Zeit eine dunkelbraunrothe Farbe angenommen, während bei Verwendung von ganz reinem Triamidotoluolchlorhydrat die Flüssigkeit nur eine schwach röthlichgelbe Farbe besitzt.

Digitized by Google

desselben vom Chlorammonium durch fractionirtes Krystallisiren nicht vorgenommen werden. Beim Schütteln mit Amylalkohol kann aber der Lösung das Methylphloroglucin vollständig entzogen werden. Das Lösungsvermögen desselben ist so gross, dass schon nach zweimaliger Extraction die wässerige Flüssigkeit entfärbt ist und keine Spahnreaction mehr zeigt.

Die amylalkoholische, braunroth gefärbte Lösung vermischt man nun mit wenig heissem Wasser und destillirt durch Einleiten eines Dampfstromes den Alkohol ab. Die in der Retorte zurückbleibende, dunkle, wässerige Flüssigkeit wird hierauf im Vacuum vollständig abdestillirt, wodurch das Methylphloroglucin in Form von graubraun gefärbten, krümlichen Krystallkrusten hinterbleibt. Dieselben werden nach dem Erkalten mit trockenem Äther übergossen. Das Methylphloroglucin ist in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslich, während eine kleine Menge einer dunklen, klebrigen Masse zurückbleibt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten die Substanz in wesentlich hellerem Zustande und kann dieses Rohproduct zur Darstellung der Derivate direct Verwendung finden. Die völlige Reinigung des Methylphloroglucins ist aber ziemlich mühevoll und auch mit erheblichen Verlusten verbunden, da dasselbe in Lösung sehr luftempfindlich ist.

Das folgende Verfahren hat sich für die Reindarstellung als zweckmässig erwiesen.

Die verdünnte wässerige Lösung (1: 50) des durch Behandlung mit Äther vorgereinigten Methylphloroglucins wird mit Bleiessig so lange versetzt, als Bildung eines Niederschlages stattfindet und die rasch filtrirte Lösung mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Die vom Schwefelblei ablaufende Flüssigkeit wird in Flaschen, welche vorher mit Kohlensäure gefüllt waren, fliessen gelassen. Das Filtrat und die Waschwässer werden im Vacuum soweit abdestillirt, bis die Abscheidung eines Krystallmehles in der Flüssigkeit beginnt. Nach dem Erkalten wird die Masse sofort in einen Vacuumexsiccator eingebracht und so lange stehen gelassen, bis sie zu einem dicken Brei geworden ist. Die ausgeschiedenen feinen Krystallnadeln, welche nicht selten zu Krusten verwachsen sind, werden von den gelblichbraunen

Digitized by Google

Laugen durch Absaugen getrennt und nochmals aus luftfreiem Wasser umkrystallisirt.

Durch Auflösen der Substanz in Essigäther und Eintropfen von Xylol in diese Lösung, bis der Eintritt einer bleibenden Trübung erfolgt, scheidet sich endlich das reine Methylphloroglucin beim längeren Stehen in feinen, weissen, glanzlosen, krystallwasserfreien Nadeln ab, die beim Erhitzen zwischen 170° und 180° C. braungelb werden und sich bei 214—216° C. (uncorr.) verflüssigen. Diesen hohen Schmelzpunkt zeigen nur ganz reine Präparate, während Methylphloroglucin, das nicht genügend oft umkrystallisirt wurde, meist bei 205—210° C. schmilzt. Es ist in Wasser, Alkohol, Äther und Essigäther schon in der Kälte leicht löslich, Eisessig nimmt es in der Wärme in reichlichen Mengen auf, siedendes Xylol löst nur geringe Quantitäten, in Benzol und Ligroin ist die Substanz unlöslich.

Die wässerige Lösung des Methylphloroglucins ist weder durch Bleizucker, noch durch Bleiessig, noch durch Silbernitrat fällbar. Eine mit etwas Ammoniak versetzte Lösung reducirt Silbersalze schon in der Kälte.

Eisenchlorid färbt das Methylphloroglucin noch bei grosser Verdünnung blauviolett; die Farbe geht rasch in braunviolett über, verblasst aber erst bei längerem Stehen. Lösungen der Substanz, welche Spuren von Natriumcarbonat, Ammoniak oder Alkalien enthalten, färben sich bei Zutritt von Luft schon nach kurzer Zeit gelb und werden schliesslich braun. Gleich dem Phloroglucin hat das Methylphloroglucin die Eigenschaft, einen mit Salzsäure durchfeuchteten Fichtenspahn rothviolett zu färben. Bei gleicher Concentration scheint es, dass die Intensität der Farbreaction des letzteren grösser ist als die des ersteren. Das Methylphloroglucin hat einen süsslichen, hinterher stark bitteren Geschmack.

Die Analysen der im Vacuum bei 100° C. zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_7H_8O_3$ gerechnet werden konnte.

I. 0·2686 *g* Substanz gaben 0·5922 *g* Kohlensäure und 0·1332 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·2838 *g* Substanz gaben 0·6261 *g* Kohlensäure und 0·1476 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C.....	60·13	60·16	60·00
H.....	5·51	5·77	5·71

Die Bildung des Methylphloroglucins aus dem sym. Triamidotoluolchlorhydrat verläuft sehr glatt, ohne dass die Entstehung von Nebenproducten eintritt und man erhält nach den beschriebenen Verfahren befriedigende Ausbeuten, welche 80% bis 87% der theoretischen betragen.

Das Methylphloroglucin ist in seinem Verhalten dem Phloroglucin völlig analog und vermag so wie dieses sowohl als dreiwerthiges Phenol, als auch als Keton zu reagiren, seine Reactionsfähigkeit scheint jedoch grösser zu sein als die des Phloroglucins.

Ich will nun in dieser ersten Mittheilung über einige Reactionen, durch welche diese Ähnlichkeit erhärtet wird, berichten, behalte mir aber die Bearbeitung des Methylphloroglucins für die nächste Zeit vor.

Triacetyl-Methylphloroglucin.

Beim längeren Erhitzen des Methylphloroglucin mit der acht- bis zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid auf 138° C. löst sich die Substanz und bildet eine Acetylverbindung, welche nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum in Form einer bräunlichgefärbten, zähflüssigen Masse hinterbleibt. Die ätherische Lösung dieses Rückstandes, welche vorerst mit Thierkohle entfärbt, dann mit einer verdünnten Sodalösung ausgeschüttelt wurde, liefert nach dem Abdunsten des Äthers einen fast farblosen Syrup, der beim Stehen nach einigen Tagen krystallinisch erstarrte. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren der von der Mutterlauge durch Abpressen befreiten Krystalle aus siedendem Ligroin konnte die Verbindung in reinem Zustande erhalten werden. Dieselbe bildet eine blendend

Digitized by Google

weisse, schwach fettig glänzende, lockere Krystallmasse, welche aus mikroskopisch zarten, farblosen, meist büschelförmig angeordneten Nadeln besteht. Der Schmelzpunkt liegt bei 52° C. (uncorr.). Das Acetylproduct ist auch in Alkohol, Essigäther und Benzol sehr leicht in der Wärme löslich. Bei Behandlung mit heissem Wasser schmilzt es und löst sich beim Kochen in geringer Menge auf.

Die Verbrennung der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Verbindung ergab die folgenden Resultate:

0·2809 *g* Substanz gaben 0·6056 *g* Kohlensäure und 0·1355 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C..... 58·86
H..... 5·35

Da diese Zahlen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt, sowohl auf das Di-, als auch auf das Triacetyl-Methylphloroglucin stimmen, so musste eine directe Bestimmung der eingetretenen Acetylreste vorgenommen werden.[1] Dieselbe erwies unzweifelhaft, dass die vorliegende Verbindung als ein Triacetylproduct anzusprechen ist.

Die Bestimmung ergab:

0·2269*g* Substanz gaben Essigsäure, welche 25·5 cm^3 $^1/_{10}$-normale Kalilauge neutralisirte, entsprechend 0·10965*g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OC_2H_3O)_3$	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)(OH)(OC_2H_3O)_2$
CH_3-Co...	48·32	48·49	38·39
C.....	58·86	58·64	58·92
H.....	5·35	5·26	5·35

[1] Bei der nach der von F. Wenzel (Monatshefte für Chemie, XVIII, 659) beschriebenen Methode vorgenommenen Acetylbestimmung musste zur Verseifung verdünnte Schwefelsäure (1:2) in Verwendung gezogen werden, weil bei Einwirkung concentrirterer Säure aus dem Acetylproducte ein gelbgefärbtes Condensationsproduct gebildet wird und daher richtige Werthe nicht erhalten werden.

Digitized by Google

Trikohlensäureester.

Bei Behandlung des Methylphloroglucin mit Ätznatron und Chlorkohlensäureester findet, vorausgesetzt, dass die Mengen der Reagentien der Gleichung

$$C_6H_2(CH_3)(OH)_3 + 3NaOH + 3CO\begin{matrix}Cl\\OC_2H_5\end{matrix} =$$

$$= C_6H_2(CH_3)(OCOOC_2H_5)_3 + 3NaCl + 3H_2O$$

gemäss in Anwendung gekommen sind, Ersatz der Hydroxylwasserstoffe des Methylphloroglucins durch den Rest $OCOOC_2H_5$ statt und bildet sich der Methylphloroglucin-Trikohlensäureester. Die Darstellung wurde in folgender Weise vorgenommen.

5 *g* getrocknetes, reines Methylphloroglucin wird in 20 *cm*³ Wasser, dem 5·4 *g* Natronhydroxyd (81%) zugegeben war, gelöst. Hierauf werden in die gut gekühlte Flüssigkeit unter fortwährendem Schütteln 12 *g* Chlorkohlensäureester allmälig eingetröpfelt. Das sich abscheidende schwere, gelblich gefärbte Öl wird von der neutral reagirenden wässerigen Lösung mittelst Äther getrennt. Nach dem Abdunsten erhält man eine dicke Flüssigkeit, die im Vacuum getrocknet und hierauf destillirt wurde.

Der Methylphloroglucin-Trikohlensäureester siedet bei 17 *mm*, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 245—248° C. und bildet nach wiederholter Rectification ein dickes, farb- und geruchloses Öl, welches selbst beim Abkühlen auf —20° C. nicht krystallisirt.

Die Analyse und die Äthoxylbestimmung ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H_2(CH_3)(OCOOC_2H_5)$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·3015 *g* Substanz gaben 0·5954 *g* Kohlensäure und 0·1558 *g* Wasser.

II. 0·1844 *g* Substanz gaben bei der Äthoxylbestimmung 0·3674 *g* Jodsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	
	I	II
C.....	53·85	—
H.....	5·74	—
OC_2H_5....	—	36·58

	Berechnet für	
	$C_6H_2(CH_3)(OCOOC_2H_5)_3$	$C_6H_3(CH_3)(OH)(OCOOC_2H_5)_2$
C.....	53·93	54·92
H.....	5·61	5·63
OC_2H_5....	37·92	31·69

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass das Methylphloroglucin bei Einwirkung von Chlorkohlensäureester als dreiwerthiges Phenol in Reaction tritt.

Methylphloroglucin-α-Monomethyläther.

Während des Einleitens von gasförmiger Salzsäure in die durch Eiswasser gekühlte Lösung von (1 Theil) trockenem Methylphloroglucin in absolutem Methylalkohol (10 Theile) findet Abscheidung von kleinen, prächtig glänzenden Krystallblättchen statt, die, sowie Sättigung der Lösung mit Chlorwasserstoff eingetreten ist, sich so vermehrt haben, dass die Masse breiig geworden ist. Diese von der gelblichbraun gefärbten Flüssigkeit (*a*) abgesaugte Abscheidung ist offenbar ein Additionsproduct[1] des Methylphloroglucinmonomethyläthers mit Chlorwasserstoff. Dasselbe löst sich in siedendem Benzol unter lebhafter Salzsäureentwicklung. Um die letzten Spuren derselben zu entfernen, habe ich die erkaltete Lösung mit Wasser, dem etwas Natriumcarbonat zugesetzt war, gewaschen und habe nach dem Abdunsten des Benzols den Monomethyläther als gelbbraune, krystallinische Masse erhalten, die zu

[1] Es gelang mir nicht, dieses Additionsproduct in reinem Zustande zu erhalten, da ein theilweiser Zerfall desselben schon beim Trocknen eintritt. Lösungsmittel, wie Äther, Benzol u. dergl. nehmen die Substanz in der Kälte nicht auf, beim Erwärmen tritt Lösung, beziehungsweise Zersetzung unter Entwicklung von Chlorwasserstoff ein.

Digitized by Google

ihrer völligen Reinigung zunächst im Vacuum destillirt wurde. Bei dem Drucke von 20 *mm* geht die Substanz zwischen 195° und 198° C. vollständig über.

Das farblose Rectificat erstarrt sehr bald und wird nach wiederholten Destillationen schliesslich aus siedendem Xylol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich beim Abkühlen farblose, glänzende, dünne Krystallnadeln ab, die dem monoklinen System angehören dürften und den constanten, bei 124° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzen. Die mit (*a*) bezeichnete Lauge enthält auch eine kleine Menge des Methyläthers, der nach dem Abdestilliren des überschüssigen Methylalkohols im Vacuum als braunes, bald krystallinisch werdendes Öl hinterblieb.

Die ätherische Lösung wird ebenfalls mit Wasser und Soda behandelt und liefert nach dem Abdunsten unreinen Methylphloroglucinmonomethyläther, welcher, entsprechend gereinigt, den früher angegebenen Schmelzpunkt von 124° zeigte. Der Monomethyläther ist auch in Alkohol und Essigäther leicht löslich, Wasser und Ligroin lösen ihn nur beim Kochen in geringen Mengen auf. Die wässerige Lösung desselben gibt keine Eisen- und keine Spahnreaction. Aus den Zahlen, welche bei der Analyse und Methoxylbestimmung erhalten wurden, ergibt sich, dass die Verbindung nach der Formel

$$C_6H_2(CH_3)(OH)_2(OCH_3)$$

zusammengesetzt ist. Für diese Bestimmungen wurde die Substanz im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·2828 *g* Substanz gaben 0·6451 *g* Kohlensäure und 0·1620 *g* Wasser.

II. 0·2524 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·3833 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	62·21	—	62·33
H	6·36	—	6·49
OCH_3	—	20·09	20·12.

Digitized by Google

Methylphloroglucin-α-Dimethyläther.

Wird die mit Chlorwasserstoff gesättigte methylalkoholische Lösung des Methylphloroglucins oder des Monomethyläthers erwärmt, so löst sich das ausgeschiedene, früher erwähnte Additionsproduct und findet bei mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit die Bildung des Dimethyläthers statt. Es ist, um gute Ausbeuten zu erzielen, nothwendig, das Einleiten von Salzsäure und das Erwärmen zu wiederholen. Nach dem Verjagen des Alkohols im Vacuum bleibt eine theilweise krystallisirende, syrupöse Masse zurück. Die ätherische, mit sodahältigem Wasser gewaschene Lösung gibt nach dem Abdunsten einen Rückstand, der im Vacuum bei dem Drucke von 20 *mm* zwischen 174° und 198° C. unzersetzt destillirt. Das schwach gelblich gefärbte Destillat wird, nachdem es erstarrt ist, in siedendem Benzol gelöst. Beim Abkühlen scheidet sich die Hauptmenge des noch vorhandenen Monomethyläthers ab. Der Verdunstungsrückstand der Mutterlauge siedet nun bei 20 *mm* zwischen 176° und 184° C. und erstarrt beim Stehen butterartig. Die Lösung derselben in Xylol scheidet auf Zugabe von Ligroin (gleiches Volum) bei längerem Verweilen in einer Kältemischung (—10°) den letzten Rest des Monomethyläthers ab. Die abgegossene Flüssigkeit trübt sich bei weiterer Zugabe von Ligroin (4—5 Volumen) und es bilden sich nach einiger Zeit (bei —10°) reichliche Mengen von Krystallflocken, die nach dem Absaugen und ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren rein erhalten werden.

Der so dargestellte Methylphloroglucin-Dimethyläther bildet eine rein weisse, lockere, glanzlose Masse, die aus feinen, mikroskopischen Nadeln besteht. Er siedet bei 20 *mm* Druck bei 178—180° C. und schmilzt bei 60—61° C. (uncorr.). Er ist in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol und Xylol leicht, in Ligroin und heissem Wasser kaum löslich.

Die Analyse und die Methoxylbestimmung zeigen, dass die durch Stehen im Exsiccator zur Gewichtsconstanz gebrachte Substanz nach der Formel $C_6H_2(CH_3)(OH)(OCH_3)_2$ zusammengesetzt ist.

I. 0·1685 *g* Substanz gaben 0·3980 *g* Kohlensäure und 0·1089 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·1632 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·4426 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C.....	64·41	—	64·28
H.....	7·18	—	7·14
OCH_3	—	35·87	36·90

Das Methylphloroglucin kann zwei isomere Monomethyläther bilden, welche die Formeln

$$(C_6H_2\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{OCH_3}-\underset{4}{OH}-\underset{6}{OH})$$

und

$$(C_6H_2-\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{OH}-\underset{4}{OCH_3}-\underset{6}{OH})$$

besitzen; ebenso können auch zwei Dimethyläther

$$(C_6H_2-\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{OCH_3}-\underset{4}{OCH_3}-\underset{6}{OCH_3})$$

und

$$(C_6H_2-\underset{1}{CH_3}-\underset{2}{OCH_3}-\underset{4}{OH}-\underset{6}{OCH_3})$$

existiren; welche Stellung die OCH_3-Reste in den beschriebenen Methylphloroglucin-Mono- und Dimethyläther einnehmen, habe ich einstweilen nicht ermitteln können; ich werde aber in nächster Zeit hierüber berichten.

Das Verhalten des Phloroglucins und Methylphloroglucins bei der Esterification ist, wie aus den mitgetheilten Resultaten hervorgeht, wesentlich verschieden. Während erstere Verbindung bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzäure nach den Angaben von J. Pollak[1] vorweg den Dimethyläther bildet, liefert das Methylphloroglucin ausschliesslich den Monomethyl-

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 357, 745.

Digitized by Google

äther, und nur bei andauernder Behandlung der methylalkoholischen Lösung desselben mit Chlorwasserstoff kann auch ein Dimethyläther erhalten werden.

Weiters scheint das Auftreten des krystallisirten Salzsäure-Additionsproductes dafür zu sprechen, dass das Methylphloroglucin bei der Esterification als Ketoverbindung in Reaction tritt.

Das Methylphloroglucin ist gegen oxydirende Agentien ziemlich unbeständig und wird dasselbe bei

Einwirkung von schmelzendem Kali

total zersetzt. Beim Verschmelzen desselben mit der sechs- bis zehnfachen Menge Ätzkali tritt lebhafte Wasserstoffentwicklung ein. Unterbricht man das Erhitzen, sowie die Schaumbildung nachzulassen beginnt, so kann man der wässerigen, mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Schmelze mittelst Äther die Zersetzungsproducte entziehen. Nach dem Abdunsten erhält man eine stark saure Flüssigkeit, welche grosse Mengen von Essigsäure enthält; nach Verflüchtigung derselben bleibt eine minimale Quantität eines braungefärbten Rückstandes, in welchem etwas unzersetztes Methylphloroglucin, aber kein Phloroglucin enthalten ist.

Schliesslich will ich noch hervorheben, dass das Methylphloroglucin auch die Fähigkeit besitzt, bei der

Einwirkung von Hydroxylamin

als Keton zu reagiren. Überträgt man die Vorschrift, welche A. Baeyer[1] für die Darstellung des Phloroglucintrioxims gegeben hat, auf das Methylphloroglucin, so erhält man beim Stehen der mit Kaliumcarbonat versetzten, abgekühlten Lösung des mit salzsaurem Hydroxylamin vermischten Methylphloroglucins schon nach einigen Stunden eine Abscheidung von braungefärbten, amorphen Flocken. Nach dem Abfiltriren derselben krystallisiren aus der Flüssigkeit dunkle, kleine, harte Krystalle, welche, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen verpuffen.

[1] Berl. Ber. XIX, 159.

Digitized by Google

Eine völlige Reinigung dieses Productes durch Umkrystallisiren (aus Aceton) konnte ich einstweilen nicht erzielen und dies mag wohl auch der Grund sein, dass die Stickstoffbestimmung einen Werth (18·75%) ergab, welcher in der Mitte liegt zwischen jenem, welcher für das Methylphloroglucin-Dioxim (16·47% N.) und für das Trioxim (22·70% N.) gerechnet ist.

Weitere Mittheilungen über das Methylphloroglucin behalte ich mir vor.

Digitized by Google

Über das 1, 3, 5-Triamido-2, 4, 6-Trimethylbenzol und das Trimethylphloroglucin

von

H. Weidel und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Nachdem die Hydrolyse der symmetrischen Triamidobenzole in so glatter Weise zu den Homologen des Phloroglucins geführt hat, so haben wir auch versucht, vom Trinitromesitylen ausgehend zum Trimethylphloroglucin zu gelangen, welches O. Margulies[1] gelegentlich der Einwirkung von Jodmethyl und Kali auf das Phloroglucin neben Pentamethylphloroglucin und bisecundärem Tetramethylphloroglucin erhalten hat.

Es scheint jedoch, dass die Bildung des Trimethylphloroglucins bei der Einwirkung von Kali und Jodmethyl auf das Phloroglucin nicht unter allen Umständen erfolgt; denn A. Spitzer[2] hat bei der Wiederholung der Versuche von Margulies das Trimethylphloroglucin nicht erhalten, sondern statt dessen einen Körper, den er nach den Analysenresultaten als Tetramethylphloroglucin anspricht.[3]

Allerdings schien es von vornherein nicht sehr wahrscheinlich, dass sich die Gewinnung des Trimethylphloroglucins aus dem Trinitromesitylen werde realisiren lassen, da

---

[1] Monatshefte, 9, 1046.

[2] Monatshefte, 11, 105.

[3] Spitzer gibt für dieses Tetramethylphloroglucin weder einen Schmelzpunkt an, noch hat er untersucht, ob dasselbe mit Jodwasserstoff Jodmethyl abspaltet, und es könnte nach der Darstellung wohl möglich sein, dass Spitzer den Monomethyläther des Trimethylphloroglucins, den wir in der Folge beschreiben werden, in Händen gehabt hat.

Digitized by Google

Ladenburg[1] angibt, dass diese Verbindung bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure unter Rücksubstitution Diamidomesitylen liefert. Wir haben dessen ungeachtet versucht, die Darstellung des Triamidomesitylens nach der gebräuchlichen Methode vorzunehmen und haben eine grössere Menge der Trinitroverbindung nach den Angaben von Fittig[2] aus reinem Mesitylen dargestellt. Die Verbindung besass den Schmelzpunkt von 232° C. Die Reduction wurde in der Weise durchgeführt, dass im Sinne der Gleichung:

$$C_6(CH_3)_3(NO_2)_3 + 9Sn + 21HCl = \\ = C_6(CH)_3(NH_2HCl)_3 + 9SnCl_2 + 6H_2O$$

Zinn und Salzsäure auf das Trinitromesitylen einwirken gelassen wurden. Beim ersten Versuche hat sich gezeigt, dass ein Theil des Nitroproductes unverändert blieb. Die Ursache dürfte in dem Umstande liegen, dass dasselbe von der Salzsäure nur schwierig benetzt wird. Die späteren Darstellungen haben wir daher nach folgendem Recepte durchgeführt:

Je 50 *g* Trinitromesitylen, welche mit 100 *cm*³ Eisessig durchfeuchtet sind, werden in einem geräumigen Kolben mit 230 *g* Zinnspänen und 500 *cm*³ Salzsäure (33procentig) behandelt. Da die Reaction sehr langsam eintritt, ist es vortheilhaft, anfänglich schwach zu erwärmen. Nach einiger Zeit beginnt eine äusserst stürmische Einwirkung, die Nitroverbindung verschwindet allmälig, und die Flüssigkeit nimmt eine hellgelbe Farbe an. Sowie die Wasserstoffentwicklung nachzulassen beginnt, erwärmt man so lange, bis alles Zinn gelöst ist. Nach dem Erkalten scheidet die Lösung beim Einstellen in Eiswasser eine aus feinen, silberglänzenden Blättchen bestehende Krystallmasse aus, die, wie wir gleich vorausschicken wollen, die Zinndoppelverbindung des salzsauren Triamidomesitylens darstellt. Diese Ausscheidung wurde auf der Pumpe von dem in Lösung befindlichen Zinnchlorür durch Absaugen getrennt. Die Doppelverbindung wurde in circa

[1] Ann. 179, 176.
[2] Ann. 141, 134.

Digitized by Google

2·5 *l* kalten Wassers gelöst und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Die vom Schwefelzinn ablaufende Flüssigkeit ist völlig farblos, färbt sich aber bei Einwirkung von Luft bald hellgelb, und deshalb ist es nothwendig, die Lösung direct in gut schliessende, vorher mit Kohlensäure gefüllte Flaschen zu filtriren. Das Filtrat haben wir, nebst den Waschwässern, unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure im Vacuum abdestillirt. Der Destillationsrückstand stellt eine aus weissen Krystallnadeln bestehende Masse dar, die von einer gelben Lauge durchtränkt ist. Da das Triamidomesitylenchlorhydrat in concentrirter Salzsäure in der Kälte nahezu unlöslich ist, so gelang es durch Waschen mit derselben die Lauge zu entfernen und sofort fast reines salzsaures Triamidomesitylen in einer Ausbeute von 65—70% zu gewinnen.

Da die Lösungen von Triamidomesitylenchlorhydrat sich beim Erwärmen gelb färben, so haben wir die Reinigung der Substanz dadurch vorgenommen, dass die kalt gesättigte, wässerige, filtrirte Lösung durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure gefällt wurde. Die auf diese Art abgeschiedene Verbindung ist von rein weisser Farbe und stellt nach dem Absaugen und Trocknen eine glanzlose, weisse Krystallmasse dar, die, unter dem Mikroskop betrachtet, aus dünnen, farblosen Blättchen besteht, welche von siedendem Alkohol und von heisser concentrirter Salzsäure nur in sehr geringer Quantität gelöst werden. Auch die alkoholische Lösung färbt sich beim Kochen gelblich. Beim Erhitzen wird das Triamidomesitylenchlorhydrat allmälig zersetzt, ohne zu schmelzen.

Die im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz gab bei der Analyse die folgenden, mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_3(NH_2HCl)_3$ gerechneten übereinstimmenden Werthe:

I. 0·2493 *g* Substanz gaben 0·3581 *g* Kohlensäure und 0·1526 *g* Wasser.

II. 0·1955 *g* Substanz lieferten bei $B = 733·5$ und $t = 17°$ 23·4 cm^3 Stickstoff.

III. 0·1819 *g* Substanz gaben 0·2823 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0698 *g* Chlor.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(CH_3)_3(NH_3HCl)_3$
	I	II	III	
C	39·18	—	—	39·34
H	6·80	—	—	6·55
N	—	15·03	—	15·37
Cl	—	—	38·40	38·79

Triamidotrimethylbenzol (Triamidomesitylen).

Wird die gesättigte wässerige Lösung des salzsauren Triamidomesitylens mit concentrirter Kalilauge oder mit Natriumcarbonat versetzt, so findet unter schwacher Ammoniakentwicklung Gelbfärbung der Flüssigkeit statt. Die alkalische Lösung gibt beim Schütteln mit Äther geringe Quantitäten einer Substanz ab, die nach dem Abdunsten des Lösungsmittels in Form einer sehr bald dunkelgelb werdenden, theilweise krystallinischen Masse hinterbleibt. Bei den vorgenommenen Reinigungsversuchen wurde allmälig die ganze Masse zersetzt. Die mit kohlensaurem Natron versetzte Lösung des Triamidomesitylens färbt sich übrigens bei längerem Stehen intensiv roth. Da auf diesem Wege das Triamidomesitylen nicht zu erhalten war, so haben wir versucht, durch Verreiben der trockenen salzsauren Verbindung mit einer concentrirten, in Eis gekühlten Natronlauge die Base in Freiheit zu setzen. Thatsächlich findet dabei, ohne dass Ammoniakentwicklung auftreten würde, die Abscheidung einer weissen, krystallinischen Masse statt. Dieselbe haben wir rasch auf ein Saugfilter gebracht, mit kleinen Quantitäten Eiswasser gewaschen, dann sofort auf eine Thonplatte gestrichen und im Vacuumexsiccator trocknen gelassen. Diese Vorsicht ist unbedingt nothwendig, weil sich die Base bei Gegenwart von Feuchtigkeit an der Luft sehr rasch gelb färbt. Die getrocknete Rohausscheidung wurde nun zur Entfernung des noch vorhandenen Natrons aus Xylol umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt die Base in der Siedehitze leicht auf; die Lösung besitzt eine lichtgelbe Farbe und scheidet beim Erkalten die Substanz in schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die wir zu ihrer vollständigen Reinigung

Digitized by Google

nochmals aus Xylol umkrystallisirt haben. So dargestellt bildet das Triamidomesitylen eine glanzlose, schwach gelblich gefärbte, lockere Masse, die unter dem Mikroskop deutlich krystallisirt erscheint, indem sie aus feinen Nadeln besteht, die vielfach zu kugeligen Drusen verwachsen sind. Der Schmelzpunkt derselben wurde zu 117—119° C. gefunden. Die Verbindung ist ziemlich luftempfindlich, und daher ist es uns nicht gelungen, dieselbe von weisser Farbe zu erhalten. Das Triamidomesitylen ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser löslich. Die Lösungen färben sich bald gelb. Benzol und Ligroin lösen es kaum, und auch Äther und Essigäther nehmen in der Wärme nur geringe Quantitäten auf.

Die Analyse der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergab Werthe, aus welchen die Formel $C_6(CH_3)_3(NH_2)_3$ gerechnet werden konnte.

I. 0·2846 *g* Substanz gaben 0·6825 *g* Kohlensäure und 0·2326 *g* Wasser.

II. 0·2656 *g* Substanz lieferten bei $B = 748 \cdot 7\ mm$ und $t = 19°$ 59·0 cm^3 Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_3(NH_2)_3$
	I	II	
C	65·40	—	65·45
H	9·08	—	9·09
N	—	25·15	25·45

Das Amidoproduct, welches Ladenburg bei der Reduction seines Trinitromesitylens erhalten hat und welches als Diamidomesitylen erkannt wurde, zeigt den Schmelzpunkt von 89—90°. Dasselbe ist daher bestimmt verschieden von der Verbindung, die wir erhalten haben.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid.

Um das Triamidomesitylen näher zu charakterisiren, haben wir versucht, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Triamidomesitylenchlorhydrat eine Acetylverbindung darzustellen, um dieselbe weiters auch vergleichen zu können mit

Digitized by Google

jener, die Ladenburg aus dem Reductionsproducte seines Trinitromesitylens erhalten hat. Die Untersuchung des Acetylproductes hat nun gezeigt, dass dasselbe nicht mehr als unmittelbares Derivat des Triamidomesitylens zu betrachten ist, vielmehr ergeben, dass letztere Substanz im Sinne der Gleichung

$$C_6(CH_3)_3\begin{cases}NH_2HCl\\NH_2HCl\\NH_2HCl\end{cases}+8(C_2H_3O)_2O=C_6(CH_3)_3\begin{cases}NHAc\\NHAc\\OAc\end{cases}+$$
$$+NH_2COCH_3+3CH_3COCl+4CH_3COOH$$

in das Triacetylderivat des Oxydiamidotrimethylbenzols übergegangen ist.

Bei längerem Erhitzen des Triamidomesitylenchlorhydrates mit der 15—20fachen Menge Essigsäureanhydrid auf den Siedepunkt desselben tritt unter gleichzeitiger Bildung von Chloracetyl allmälig Auflösung ein. Nach etwa 3 Stunden wird das Erhitzen unterbrochen und die Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Man erhält so einen gelblichweissen, krystallinisch erstarrenden Rückstand, der, um alles Essigsäureanhydrid zu entfernen, mit Essigäther gewaschen wurde. Die Reinigung dieses Productes ist ziemlich mühevoll, da eine schwer krystallisirende, niedrig schmelzende Substanz (α) dem Körper anhaftet. Das Acetylproduct wird zunächst in siedendem Benzol aufgenommen, eventuell mit Thierkohle entfärbt. Beim Abkühlen dieser Lösung scheiden sich lange, glänzende, farblose Nadeln ab, die in der Regel einen Schmelzpunkt um 200° C. besitzen. Die Mutterlaugen von dieser Substanz geben beim weiteren Verdunsten Krystalle, die sich schon zwischen 160—170° C. verflüssigen. Dieser niedrige Schmelzpunkt ist durch die Verunreinigung, welche vorhin mit (α) bezeichnet wurde, bedingt. Die niederschmelzenden Partien haben wir nun mit siedendem Wasser behandelt. Die Lösung erfolgt erst bei längerem Kochen. Beim Auskühlen, vorweg aber beim Concentriren, scheiden sich aus der Flüssigkeit kleine, sandige Krystallkörner aus, die den gleichen Schmelzpunkt zeigen wie die Hauptpartie (200° C.). Die von den Krystallen abgegossene Lösung liefert beim weiteren Abdunsten eine kleine Menge einer dicklichen, fast farblosen Masse, die erst nach längerer Zeit erstarrte. Auf eine

Digitized by Google

nähere Untersuchung derselben sind wir nicht eingegangen. Die verschiedenen Krystallfractionen, welche den gleichen Schmelzpunkt (200—203°) besassen, wurden vereint und nunmehr aus siedendem Xylol umkrystallisirt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich das Acetylproduct beim Abkühlen in langen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 204—205° C. (uncorr.) zeigten.

Eine mit wenig Wasser verdünnte alkoholische Lösung bildet beim Stehen über Schwefelsäure kleine, lebhaft glänzende Krystallprismen, die Herr Hofrath v. Lang so freundlich war, einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem: rhombisch.

Elemente: $a : b : c = 1{\cdot}0945 : 1 : 1{\cdot}5444$.

Manche Krystalle sind bloss Combinationen des vorherrschenden Prismas (110) mit dem Brachydoma (101), wobei untergeordnet auch das Makrodoma (011) auftritt. Andere Krystalle zeigten in der Prismenzone noch Flächen der Formen (010), (210), (230), (250); an einem Krystalle wurde auch eine Fläche der Form (525) beobachtet.«

Die Analyse der bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Verbindung ergab:

I. 0·2032 *g* Substanz gaben 0·4576 *g* Kohlensäure und 0·1276 *g* Wasser.

II. 0·2049 *g* Substanz gaben bei $B = 733{\cdot}8$ *mm* und $t = 19°$ 19·1 cm^3 Stickstoff.

III. 0·3117 *g* Substanz gaben bei $B = 752{\cdot}9$ *mm* und $t = 19°$ 28·0 cm^3 Stickstoff.

IV. 0·2762 *g* Substanz lieferte Essigsäure, welche zur Neutralisation 28·8 cm^3 $^n/_{10}$ KOH verbrauchte, entsprechend 0·1238 *g* $COCH_3$.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_6(CH_3)_3OAc(NHAc)_2$
	I	II	III	IV	
C	61·41	—	—	—	61·64
H	6·97	—	—	—	6·84
N	—	10·33	10·23	—	9·59
$COCH_3$	—	—	—	44·84	44·18

Digitized by Google

Unser Acetylproduct unterscheidet sich wesentlich von jenem, welches das Diamidomesitylen liefert. Während unsere Verbindung bei 204—205°, ohne Zersetzung zu erleiden, schmilzt, verflüssigt sich das Acetyldiamidomesitylen, welches Ladenburg beschrieben hat, erst über 300°.

Diamidooxymesitylenchlorhydrat.

Dass die beschriebene Acetylverbindung wirklich das Triacetylderivat des Diamidooxymesitylens darstellt, beweist der Umstand, dass dieselbe bei der Einwirkung von Salzsäure Essigsäure abspaltet und ein krystallinisches Chlorhydrat liefert, welches verschieden von der Salzsäureverbindung des Triamidomesitylens ist und bei der Analyse Zahlen gab, aus welchen die Formel $C_6(CH_3)_3OH(NH_2HCl)_2$ abgeleitet werden konnte.

Die im Vacuum getrocknete Substanz ergab:

I. 0·2013 *g* Substanz gaben 0·3313 *g* Kohlensäure und 0·1199 *g* Wasser.
II. 0·2093 *g* Substanz gaben 0·2507 *g* Chlorsilber.
III. 0·2446 *g* Substanz gaben 25·6 *cm*³ Stickstoff bei 20·5° C. und 752·5 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6(CH_3)_3OH(NH_2HCl)_2$
	I	II	III	
C	44·88	—	—	45·18
H	6·61	—	—	6·69
Cl	—	29·63	—	29·71
N	—	—	11·85	11·71

Die Darstellung des Diamidooxytrimethylbenzolchlorhydrates aus der vorher beschriebenen Acetylverbindung wird durch Kochen derselben mit concentrirter Salzsäure bewerkstelligt. Dabei löst sich dasselbe langsam auf. Sowie in der abdestillirenden Flüssigkeit keine Essigsäure mehr nachweisbar ist, lässt man erkalten und leitet in die Lösung gasförmige Salzsäure ein. Schon während des Einleitens des Gases beginnt

Digitized by Google

die Abscheidung von kleinen, glitzernden Krystallnadeln, die beendet ist, sowie Sättigung eingetreten ist. Nach dem Absaugen und Trocknen dieser Ausscheidung auf einer Thonplatte erhält man die Substanz von rein weisser Farbe. Aus einer Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt die Verbindung bei längerem Stehen in grossen, glasglänzenden Nadeln aus, die wesentlich leichter in Wasser löslich sind als das Triamidomesitylenchlorhydrat. Die wässerige Lösung dieses Körpers färbt sich bald gelb. Beim Erhitzen zersetzt sich die Substanz, ohne zu schmelzen.

Die Thatsache, dass bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Triamidomesitylenchlorhydrat das Acetylderivat des Diamidooxymesitylens entsteht, beweist, dass in ersterer Verbindung eine Amidogruppe sehr leicht abspaltbar ist, und es wäre daher immerhin möglich, dass Ladenburg eine zu grosse Quantität Zinn bei der Reduction in Anwendung gebracht hat, wodurch möglicherweise die Abspaltung dieser labilen Amidogruppe und Ersatz derselben durch Wasserstoff eingetreten ist. Dadurch könnte die Entstehung des Diamidomesitylens aus dem Trinitromesitylen erklärt werden. Es ist uns aber nicht gelungen, bei Anwendung selbst eines sehr bedeutenden Zinnüberschusses das Diamidomesitylen bei der Reduction der Trinitroverbindung zu erhalten. Wir müssen dazu bemerken, dass wir allerdings nicht sicher sind, die Mengenverhältnisse, wie sie Ladenburg eingehalten hat, getroffen zu haben, da er über dieselben keine Angaben gemacht hat.

Einwirkung von Wasser auf das Triamidomesitylenchlorhydrat.

Durch Wasser wird das salzsaure Triamidomesitylen in ausserordentlich glatter Weise unter Abspaltung von Chlorammonium in Trimethylphloroglucin verwandelt und verläuft demnach diese Hydrolyse in demselben Sinne, wie die der Triamidoverbindungen des Benzols, Toluols und Metaxylols.

Man führt diese Spaltung am zweckmässigsten in folgender Weise durch:

Je 50 *g* des reinen Triamidomesitylenchlorhydrates, welche in circa 5 *l* luftfreien Wassers gelöst sind, kocht man, während

Digitized by Google

man einen schwachen Kohlensäurestrom durchleitet, circa 14 Stunden am Rückflusskühler. Die Lösung hat nach dieser Zeit keine Farbenänderung erfahren und gibt beim Schütteln mit Äther eine reichliche Quantität einer krystallisirenden Substanz an denselben ab. Man destillirt nun die Flüssigkeit im Vacuum ab. Sowie die angegebene Menge auf circa 1 *l* gebracht ist, beginnt schon in der Wärme die Abscheidung einer schwach gelblichroth gefärbten krystallinischen Masse, die nach dem Erkalten von der gelb gefärbten Mutterlauge abgesaugt und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Die Mutterlaugen lieferten in der Regel bei weiterer Concentration noch eine geringe Quantität des krystallisirten Productes. Um den letzten Rest von Triamidomesitylen, welches sich der Zersetzung entzogen hatte, zugute zu bringen, werden die Mutterlaugen, welche stark chlorammoniumhältig sind, neuerdings in 2—3 *l* luftfreien Wassers gelöst und wieder durch einige Zeit (10 Stunden) gekocht. Nach dem Einengen im Vacuum wird durch diese zweite Hydrolyse in der Regel noch eine kleine Quantität des Oxyproductes gewonnen. Die letzten Reste desselben werden aus den Laugen mit Hilfe von Äther ausgeschüttelt.

Die vereinten Rohausscheidungen werden zu ihrer Reinigung zunächst aus Eisessig umkrystallisirt. Dieses Lösungsmittel nimmt die Substanz in der Siedehitze auf und scheidet beim Erkalten feine, asbestartige, schwach gelblichweiss gefärbte Nadeln ab, die von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt wurden. Letztere liefern beim partiellen Abdampfen weitere Mengen der Substanz. Nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation ist das Trimethylphloroglucin fast rein und wird schliesslich noch aus Xylol oder aus Wasser umkrystallisirt. Aus Xylol, in dem die Substanz nur in der Siedehitze löslich ist, erhält man nach dem Erkalten das Trimethylphloroglucin krystallwasserfrei in Form von feinen, farblosen Nadeln, die schwachen Seidenglanz besitzen und den Schmelzpunkt 184° C. zeigen. Aus Wasser, in welchem die Substanz nur beim Kochen in grösseren Mengen löslich ist, krystallisirt beim längeren Stehen krystallwasserhältiges Trimethylphloroglucin. Dasselbe bildet gut entwickelte, dünne Nadeln, die prismatischen Habitus zeigen. Auch die luft-

Digitized by Google

trockene Substanz zeigt, da vorher Verflüchtigung des Krystallwassers eintritt, den früher angegebenen Schmelzpunkt von 184° C. (uncorr.).

Die wässerige Lösung des Trimethylphloroglucins gibt auf Zusatz von wenig Eisenchlorid eine rothviolette Farbreaction, welche bald verblasst; bei weiterem Zusatz wird die Lösung braunviolett, überschüssiges Eisenchlorid endlich gibt eine grauviolette Fällung, die allmälig graubraun wird. Mit Silbernitrat tritt keine Fällung ein, beim Erwärmen erfolgt Abscheidung von Silber; die Reduction desselben geht schon in der Kälte vor sich, wenn Ammoniak gegenwärtig ist. Besonders hervorzuheben ist der Umstand, dass das Trimethylphloroglucin keine Spanreaction zu geben vermag und dass es einen schwach bitteren Geschmack besitzt. Die Verbindung ist in Äthylalkohol, Methylalkohol und Essigäther schon in der Kälte löslich, Benzol und Petroläther nehmen die Substanz selbst beim anhaltenden Kochen nur spurenweise auf.

Dass unser aus dem Triamidomesitylen gewonnenes Product mit dem von O. Margulies beschriebenen identisch ist, geht aus dem Schmelzpunkt und den übereinstimmenden Eigenschaften hervor.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz gab Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_3(OH)_3$ gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·2670 *g* Substanz gaben 0·6274 *g* Kohlensäure und 0·1716 *g* Wasser.
II. 0·1673 *g* Substanz gaben 0·3911 *g* Kohlensäure und 0·1109 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)_3$
	I	II	
C	64·08	63·76	64·24
H	7·13	7·37	7·14

Die Krystallwasserbestimmung zeigt, dass in dem lufttrockenen, aus Wasser krystallisirten Trimethylphloroglucin drei Moleküle Wasser enthalten sind.

Digitized by Google

0·2218 *g* Substanz verloren bei 100°, 0·0545 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)_3 + 3H_2O$
H_2O	24·57	24·32

Die Bildung des Trimethylphloroglucin, nach dem beschriebenen Verfahren erfolgt in sehr glatter Weise, denn man erzielt 80—85% der theoretischen Ausbeute.

Auch die früher beschriebene Salzsäureverbindung des Diamido-Oxy-Trimethylbenzols gibt beim längeren Kochen mit Wasser in glatter Weise das Trimethylphloroglucin. Ein Versuch, den wir mit 5 *g* des Chlorhydrats durchgeführt haben, lieferte nahezu die theoretische Ausbeute an reinem, bei 184° C. schmelzenden Trimethylphloroglucin.

Margulies gibt an, dass eine alkoholische Lösung von Trimethylphloroglucin Brom unter Entfärbung aufnimmt und dass dadurch ein bei 90° schmelzendes Bromproduct entsteht. Wir haben diesen Versuch mit unserem Producte wiederholt und gefunden, dass die alkoholische Lösung Brom (1 Molekül) bei gewöhnlicher Temperatur aufnimmt und dass beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser die Ausscheidung einer bromhältigen Masse erfolgt, welche theilweise krystallinische Structur zeigt. Diese Rohausscheidung ist jedoch kein einheitliches Product, denn abgesehen davon, dass in demselben eine ölige Substanz enthalten ist, wird dieselbe beim Umkrystallisiren aus Chloroform in zwei Verbindungen zerlegt, von welchen die eine allerdings bei circa 90° schmilzt, während die andere (Hauptproduct) einen Schmelzpunkt von über 250° zeigt. Auf eine nähere Untersuchung dieser Körper sind wir einstweilen nicht eingegangen. Hervorheben müssen wir aber auch noch, dass beim Umkrystallisiren des Bromproductes aus Alkohol totale Veränderung desselben eintritt, zumal man unter Abspaltung von Bromwasserstoff ölige Producte erhält.

Weiters hebt er die Fähigkeit des Trimethylphloroglucins ein Wasserstoffatom durch Metalle austauschen zu lassen hervor und zeigt durch die acidimetrische Bestimmung, dass thatsächlich ein Molekül der Verbindung durch ein Molekül

Digitized by Google

Ätznatron neutralisirt wird. Bei Wiederholung dieser Titrationsversuche mit unserem Präparat erzielten wir die folgenden Resultate:

I. 0·0876 *g* Substanz verbrauchten 0·0184 *g* NaOH, entsprechend 0·01058 *g* Na.
II. 0·0892 *g* Substanz verbrauchten 0·0192 *g* NaOH, entsprechend 0·01104 *g* Na.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OH)_2ONa$
	I	II	
Na	12·09	12·39	12·10

Dadurch ist ein weiterer Beweis für die Identität unseres Productes mit dem von Margulies dargestellten Trimethylphloroglucin erbracht.

Acetyltrimethylphloroglucin.

Die Hydroxylwasserstoffe des Trimethylphloroglucins lassen sich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid sehr leicht durch den Acetylrest substituiren. Wir haben diese prächtig krystallisirende Verbindung hergestellt durch mehrstündiges Erhitzen von Trimethylphloroglucin (1 Theil) mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid. Nach dem Abdestilliren der fast ungefärbten Lösung erhielten wir einen weissen, krystallinischen Rückstand, der nach dem Durchfeuchten mit Äther abgesaugt wurde. Die Substanz ist in Benzol in der Hitze leicht löslich und krystallisirt beim langsamen Abdunsten im Vacuumexsiccator in farblosen, durchsichtigen, grossen Krystallen, die Herr Hofrath v. Lang zu untersuchen so freundlich war. Er macht uns hierüber folgende Mittheilung:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 0·7706 : 1 : 0·9824$, $ac = 100° 30'$.

Die Substanz krystallisirt in kurzen Prismen (110), deren stumpfe Seitenkanten durch die Fläche (100) tief abgestumpft sind. An den Enden der Prismen findet sich die Endfläche (001) und untergeordnet die Flächen der Hemipyramide (111). Die

Digitized by Google

Krystalle sind sehr schön ausgebildet, zeigen aber auf ihren Flächen immer Doppelbilder, was die genaue Bestimmung der Winkel hindert.«

Die Acetylverbindung ist in Äther und Essigäther schwierig, leichter aber in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 162° C. (uncorr.).

Die Verbrennung der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz ergab:

0·3110 *g* Substanz gaben 0·7011 *g* Kohlensäure und 0·1726 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OAc)_3$
C.....	61·48	61·22
H.....	6·17	6·12

Die geringe Differenz im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zwischen einer Di- und Triacetylverbindung forderten auch hier eine directe Acetylbestimmung. Dieselbe entschied, wie die folgenden Resultate zeigen, für das Triacetylderivat.

0·2441 *g* Substanz gaben eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 24·8 cm^3 $^1/_{10}$ Normalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·1066 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_3(OAc)_3$
$COCH_3$ ...	43·69	43·84

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass sich das Trimethylphloroglucin gegen Essigsäureanhydrid genau so verhält wie das Phloroglucin und seine Homologen.

Kohlensäureäther.

Gleich dem Dimethylphloroglucin liefert das Trimethylphloroglucin bei der Behandlung mit Chlorkohlensäureäther unter allen Umständen ein Product, in welchem nur zwei

Digitized by Google

Hydroxylwasserstoffe durch den Rest $COOC_2H_5$ vertreten sind, auch dann, wenn man Ätznatron und Chlorkohlensäureäther in bedeutendem Überschusse in Anwendung bringt. Die Darstellung wurde conform der, welche beim Dimethylphloroglucin beschrieben wurde, durchgeführt. Nach dem Ausschütteln der Reactionsmasse mit Äther erhält man eine Lösung, die nach dem Abdampfen die Verbindung in Form einer dickflüssigen, schwach gelblich gefärbten Masse hinterlässt. Durch Destillation im Vacuum kann die Substanz gereinigt werden. Sie siedet bei dem Drucke von 14 *mm* bei 230—232° C. constant. Das Destillat bildet nach dem Erkalten eine zähe, durchsichtige Masse, die auch bei längerem Verweilen in einer Kältemischung nicht krystallisirt, dabei aber erhärtet. Die letzten Spuren von färbenden Producten, welche der Kohlensäureäther noch enthielt, haben wir durch Behandlung der in absolutem Äther gelösten Verbindung mit getrockneter Thierkohle entfernt. Nach dem anhaltenden Trocknen des Verdunstungsrückstandes im Vacuum bei 100° wurde der Kohlensäureäther in fast farblosem Zustande erhalten. In Äther, Alkohol und Benzol ist er schon in der Kälte leicht löslich, Ligroin nimmt ihn erst in der Siedehitze auf. Auch aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt der Trimethylphloroglucindikohlensäureäther nicht, sondern scheidet sich beim Abdunsten in der beschriebenen Form wieder ab.

Bei der Analyse der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz wurden Werthe erhalten, die mit den aus der Formel $C_6(CH_3)_3OH(OCOOC_2H_5)_2$ berechneten in hinreichender Übereinstimmung stehen.

I. 0·1877 *g* Substanz gaben 0·3992 *g* Kohlensäure und 0·1111 *g* Wasser.

II. 0·2566 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·3731 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6(CH_3)_3OH(OCOOC_2H_5)_2$
	I	II	
C	58·01	—	57·69
H	6·58	—	6·41
OC_2H_5	—	27·92	28·84

Digitized by Google

Monomethyläther des Trimethylphloroglucins.

Wie schon aus dem Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen Chlorkohlensäureäther hervorgeht, ähnelt dasselbe dem Dimethylphloroglucin. Auch bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure konnten wir diese Übereinstimmung beobachten, denn auch das Trimethylphloroglucin liefert dabei nur ein monomethylirtes Product, gleichgiltig, ob man die Einwirkung länger oder kürzer, bei höherer oder niederer Temperatur vorgenommen hat.

Die Bildung des Trimethylphloroglucinmonomethyläthers erfolgt ausserordentlich glatt, wenn man in die methylalkoholische Lösung von Trimethylphloroglucin Salzsäure bis zur Sättigung einleitet (hiebei findet die Abscheidung einer krystallinischen Substanz nicht statt) und hierauf einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols und der Salzsäure hinterbleibt eine krystallinische Masse. Die ätherische Lösung dieses Rückstandes wurde mit einer verdünnten Sodalösung geschüttelt, um die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure zu entfernen. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels erhielten wir eine dickflüssige, schwach gelbbraun gefärbte, bald krystallisirende Masse, die zur weiteren Reinigung im Vacuum destillirt wurde und bei einem Drucke von 20 *mm* zwischen 196—198° C. vollständig überging. Das Destillat erstarrt sehr bald und bildet dann eine strahlig krystallisirte Masse. Nach dem Umkrystallisiren derselben aus siedendem Benzol stellt der Trimethylphloroglucinmonomethyläther ein lockeres Haufwerk von farblosen, breiten Krystallnadeln dar, die zwischen 120—121° C. (uncorr.) schmelzen. Er ist in Alkohol und Essigäther leicht löslich, vom Wasser wird er nur in der Kochhitze aufgenommen und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel beim Erkalten in langen, farblosen, verfilzten Nadeln ab. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine graugrüne Färbung und bei reichlicherem Zusatz desselben je nach der Concentration einen grauweissen Niederschlag oder eine milchige Trübung.

Die Analyse, vor Allem aber die Methoxylbestimmung zeigt, dass die Substanz nach der Formel $C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$

Digitized by Google

zusammengesetzt ist. Die Bestimmungen wurden mit der im Vacuum getrockneten Substanz durchgeführt.

I. 0·2363 *g* Substanz gaben 0·5684 *g* Kohlensäure und 0·1581 *g* Wasser.
II. 0·2204 *g* Substanz gaben 0·2814 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	$C_6(CH_3)_3(OH)_2OCH_3$
C.....	65·60	—	65·93
H	7·43	—	7·59
OCH_3	—	16·85	17·03

Verhalten des Trimethylphloroglucins gegen schmelzendes Kali.

Beim Erhitzen des Trimethylphloroglucins mit der fünffachen Menge von Ätzkali in einer Silberschale tritt schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur lebhafte Wasserstoffentwicklung unter Aufschäumen ein. Die anfänglich gelb gefärbte Schmelze entfärbt sich immer mehr und mehr. Unterbricht man das Erhitzen in dem Momente, wo der Schaum einzusinken beginnt und löst die Masse in verdünnter Schwefelsäure auf, so können mittelst Äther der Lösung die Zersetzungsproducte entzogen werden. Schon während des Absättigens verflüchtigt sich Essigsäure, und auch die ätherische Lösung liefert nach dem Abdunsten eine stark sauer riechende Flüssigkeit. Nach dem Verjagen der Säure (Essigsäure) hinterbleibt eine äusserst geringe Menge eines braun gefärbten, zunächst amorphen Rückstandes, in welchem durch die Eisenreaction unverändertes Trimethylphloroglucin und nur durch die Spanreaction die Gegenwart von Phloroglucin nachgewiesen werden konnte. Der allergrösste Theil des Trimethylphloroglucins ist also beim Schmelzen mit Ätzkali unter Bildung von Essigsäure und Kohlensäure total zersetzt worden.

Versuche, die wir mit den Homologen des Phloroglucins ausgeführt haben, zeigen, dass diese Körper von ausserordent-

Digitized by Google

licher Reactionsfähigkeit sind, und wir wollen durch die eben gemachten Mittheilungen uns die Priorität für die weitere Untersuchung der Homologen des Phloroglucins sichern.

	Phloroglucin	Methylphloroglucin	Dimethylphloroglucin	Trimethylphloroglucin
Schmelzpunkt:	219°	214—216°	163°	184°
Löslichkeit:	3 [1]	2	1	4
Geschmack:	süss	bitter und süss	bitter	schwach bitter
Eisenreaction:	blauviolett	braunviolett	rothviolett	grauviolett und Niederschlag
Fichtenspahnreaction:	rothviolett	rothviolett	schwach rosenroth [2]	keine Farbreaction
Verhalten gegen Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung:	gelber Niederschlag, der erst nach einiger Zeit dunkel wird	reducirt schon in der Kälte	reducirt schon in der Kälte	reducirt schon in der Kälte
Siedepunkt des Monomethyläthers:	—	196—198° (20 *mm*)	188° (21 *mm*)	196—198° (20 *mm*)
Schmelzpunkt des Monomethyläthers:	—	124°	100—101°	120—121°
Siedepunkt des Dimethyläthers:	172—175° (17 *mm*)	178—180° (20 *mm*)	—	—
Schmelzpunkt des Dimethyläthers:	36—38°	61—62°	—	—
Schmelzpunkt des Triacetylderivates:	104—106°	52°	123°	162°
Siedepunkt des Trikohlensäureäthers:	—	245—248° (17 *mm*)	—	—
Siedepunkt des Dikohlensäureäthers:	—	—	242—243° (16 *mm*)	230—232° (14 *mm*)

[1] Die Zahlen geben die Reihenfolge der Löslichkeit, so dass das Dimethylphloroglucin am leichtesten löslich ist.

[2] Mit concentrirter Lösung erscheint die Spahnreaction intensiv blauviolett.

Digitized by Google

Zum Schlusse wollen wir noch durch die vorstehende Zusammenstellung die Differenzen im Verhalten der homologen Phloroglucine besonders hervorheben. Die Reactionen wurden mit Lösungen von gleicher Concentration (0·15 *g* Substanz in 20 cm^3 Wasser) ausgeführt.

Zum Schlusse dieser Mittheilungen möchten wir noch die angenehme Pflicht erfüllen, Herrn Hofrath v. Lang für die freundliche Ausführung der krystallographischen Bestimmungen auch an dieser Stelle zu danken.

Digitized by Google

Über das 2,4-Dimethylphloroglucin

von

H. Weidel und **F. Wenzel.**

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Die Leichtigkeit, mit welcher aus dem symmetrischen Triamidobenzol und dem 1,3,5-Triamido-2-Methylbenzol die entsprechenden Hydroxylderivate (Phloroglucine) gewonnen werden können, veranlassten uns, auch das 1,3-Dimethyl-2,4,6-Triamidobenzol in den Kreis unserer Untersuchungen zu ziehen. Wir wollen gleich vorausschicken, dass aus demselben mit allergrösster Leichtigkeit in sehr glatter Weise und in quantitativ glänzender Ausbeute Dimethylphloroglucin erhalten werden konnte.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung der Amidoverbindung haben wir uns aus reinem Metaxylol (Siedepunkt 139°) durch die Einwirkung von Salpeter-Schwefelsäure nach den Angaben von Luhmann[1] selbst dargestellt. Dass das bei dieser Reaction entstehende Trinitroxylol als 1,3-Dimethyl-2,4,6-Trinitrobenzol zu betrachten ist, wurde von Grevink[2] nachgewiesen. Das reine, bei 176—177° schmelzende Nitroproduct haben wir nicht, wie Grevink,[3] mit Zinnchlorür reducirt, sondern mit Zinn und Salzsäure nach Luhmann[4] in das Triamidoxylol übergeführt.

Um das Ausfällen der grossen Massen von Zinn mit Schwefelwasserstoff wenigstens theilweise zu umgehen, haben

[1] Ann., 144, 276.
[2] Ber., 17, 2424.
[3] L. c. S. 2427.
[4] L. c. S. 277.

Digitized by Google

wir zwei Drittel des in Lösung befindlichen Zinnchlorürs durch Zugabe von Chlorammonium in die Doppelverbindung $SnCl_2 + 2NH_4Cl$ verwandelt und sind weiter so vorgegangen, wie dies in der Abhandlung über das Methylphloroglucin beschrieben ist. Das Salmiakdoppelsalz konnte in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol von der in diesem Lösungsmittel sehr leicht löslichen Zinnchlorürdoppelverbindung des salzsauren Triamidometaxylols durch Absaugen leicht getrennt werden. Nach Entfernung des Alkohols wurde der gelblichroth gefärbte Rückstand in Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn ablaufende, fast farblose Flüssigkeit wurde nun im Vacuum abdestillirt und so lange erhitzt, bis der Trockenrückstand die freie Salzsäure vollständig abgegeben hatte.

Ohne dass diese Masse eine weitere Reinigung erfuhr, wurden je 100 *g* derselben in 5 *l* Wasser, das vorher ausgekocht war und während des Einleitens von Kohlensäure erkalten gelassen wurde, gelöst. Die Lösung, welche eine schwach gelblichrothe Farbe besass, wurde unter Rückfluss längere Zeit im Sieden erhalten; dabei leiteten wir einen schwachen Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit, um das Eindringen der äusseren Luft zu verhindern, welche allzu leicht eine Verfärbung hervorrufen würde. Während des Kochens nimmt die Lösung einen helleren Farbenton an, und schon nach wenigen Stunden geben Proben derselben mit Äther geschüttelt an denselben ein schön krystallisirendes Product ab. Sowie diese Ausschüttelungsproben zeigten, dass eine wesentliche Vermehrung des Umsetzungsproductes nicht mehr eintritt, was in der Regel nach 18—24 Stunden der Fall war, wurde die Lösung im Vacuum auf circa 1 *l* concentrirt. Durch zwei- bis dreimaliges Ausschütteln dieser concentrirten Lösung mit grösseren Quantitäten Äther gelingt es leicht, die ganze Menge des Productes, welches wir als

2, 4-Dimethylphloroglucin

bezeichnen wollen, zu gewinnen. Während des Ausschüttelns der wässerigen Lösung mit Äther scheiden sich allmälig feine, ziegelroth gefärbte Krystallnadeln *(A)* aus, welche wir von

Digitized by Google

der viel Chlorammonium enthaltenden Flüssigkeit *(B)* durch Filtration getrennt haben.

Die ätherische Lösung des Dimethylphloroglucins hinterlässt nach dem Abdestilliren einen schwach gelblichroth gefärbten Syrup, der nach einiger Zeit zu einer strahlig krystallisirenden Masse erstarrt. Beim Erwärmen im Wasserbade schmilzt dieselbe unter Abschäumen und wird dann wieder fest; es scheint demnach, dass die Substanz die Eigenschaft hat, Äther (Krystalläther) ausserordentlich hartnäckig zurückzuhalten. Nach dem beschriebenen Verfahren erhält man 81 bis 83% der theoretischen Ausbeute an unreinem Dimethylphloroglucin.

Die Reinigung dieses Rohproductes ist nicht ganz leicht, zumal die kleinen Quantitäten harziger Zersetzungsproducte, welche demselben anhaften, schwer abzutrennen sind. Ein Umkrystallisiren des Dimethylphloroglucins aus Wasser kann nicht mit Vortheil durchgeführt werden, da sich wässerige Lösungen desselben schon bei längerem Stehen verfärben. Nach einigen Versuchen haben wir gefunden, dass es am zweckmässigsten erscheint, das Rohproduct aus Xylol umzukrystallisiren. Dasselbe wird in fein zerriebenem Zustande von Xylol in der Siedehitze allmälig gelöst. Nachdem durch Filtration eine kleine Quantität von humösen Substanzen abgetrennt worden war, scheidet sich beim Abkühlen der Lösung das Dimethylphloroglucin in durchsichtigen, schwach gelblichbraun gefärbten Nadeln ab. Man muss aber die Lauge noch warm abgiessen, weil später die Abscheidung der harzigen Verunreinigungen erfolgt. Dieses so vorgereinigte Product wird nun in Eisessig gelöst. Durch vorsichtige Zugabe von Xylol trifft man leicht den Punkt, bei welchem die Abscheidung einer geringen Menge einer gelblichroth gefärbten öligen Flüssigkeit *(a)* eintritt. Wird nun rasch abgegossen und zu der fast farblosen Lösung nun weiter Xylol zugegeben, so tritt sehr bald die Ausscheidung von Krystallnadeln ein, die fast ungefärbt erscheinen. Diese Substanz enthält Krystallessigsäure.[1] Beim

---

[1] Nach der vorgenommenen Bestimmung beträgt der Essigsäuregehalt 38·76%. Eine Verbindung von der Formel $C_8H_{10}O_3 + 1^1/_2\bar{A}$ würde 37·3%

Digitized by Google

Umkrystallisiren dieser Ausscheidung aus siedendem Xylol verflüchtigt sich die Essigsäure, und man erhält endlich das Dimethylphloroglucin in schwach gelblichweissen, glänzenden Krystallnadeln, die von Wasser, Alkohol, Essigäther und Eisessig in der Kälte aufgelöst werden; Äther nimmt die Substanz in der Wärme leicht auf, siedendes Benzol löst nur geringe, Xylol dagegen reichliche Mengen der Verbindung auf. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 163° C. (uncorr.). In besonders schönen Krystallen kann man das Dimethylphloroglucin gewinnen, wenn man eine gesättigte Lösung desselben in Eisessig im Vacuumexsiccator über Kalk langsam abdunsten lässt; es scheiden sich nun dicke Krystalle ab, die bis $1^1/_2$ *cm* lang werden. Dieselben besitzen eine schwach gelbliche Farbe und zeigen lebhaften Glasglanz. Auffallender Weise krystallisirt dabei das Dimethylphloroglucin ohne Krystallessigsäure. Herr Hofrath v. Lang hatte die Freundlichkeit, dieselben einer krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und theilt Folgendes mit:

»Krystallsystem: monoklin.

Elemente: $a : b : c = 1{\cdot}0942 : 1 : 0{\cdot}3656.$

$ac = 106° 47'.$

An den Krystallen werden Combinationen der Formen (100), (001), (110) beobachtet, wozu noch untergeordnete Flächen der Formen (310), (302), 312) treten. Manche Krystalle sind nur Combinationen der Form (110) mit einer Fläche der Hemipyramide (111). Das optische Verhalten und die gleich gute Spaltbarkeit nach den beiden Flächen des Prismas (110) sprechen aber doch für den monoklinen Charakter dieser Substanz.«

Die Verbrennungen der bei 100° im Vacuum getrockneten Verbindung ergaben Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$ gerechneten in völliger Übereinstimmung stehen.

I. 0·2966 *g* Substanz gaben 0·6767 *g* Kohlensäure und 0·1741 *g* Wasser.

verlangen. Die Essigsäure entweicht beim Erhitzen. Der Schmelzpunkt der Essigsäureverbindung lässt sich nicht scharf ermitteln, da die Substanz bereits bei 80° zu erweichen beginnt und bei 132° endlich vollkommen geschmolzen ist.

Digitized by Google

II. 0·2121 *g* Substanz gaben 0·4835 *g* Kohlensäure und 0·1236 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_3$
	I	II	
C.....	62·22	62·17	62·33
H.....	6·52	6·41	6·49

Aus wässerigen Lösungen krystallisirt das Dimethylphloroglucin beim Stehen im Exsiccator in sehr schön ausgebildeten, glänzenden wasserhältigen Krystallen, die an der Luft äusserst rasch opak werden.

Die von Herrn Hofrath v. Lang an denselben ausgeführte Untersuchung ergab:

»Die Krystalle gehören wahrscheinlich in das monoklinische System; sie bilden Prismen (110), deren Seitenkanten durch das Orthopinakoid (100) und das Klinopinakoid (010) gerade abgestumpft sind und deren Enden symmetrisch durch das Brachypinakoid (001) begrenzt werden. Die Messungen sind nur approximativ, da die Krystalle sogleich durch und durch verwittern und die Endfläche (001) noch dazu schuppig ist. Es wurde gefunden:

$$100.001 = 83° 40'$$
$$100.110 = 54° 20'.«$$

Die Wasserbestimmung, welche in einer durch Pressen zwischen Papier rasch getrockneten Probe vorgenommen wurde, ergab:

3·9969 *g* Substanz verloren bei 100° 1·0419 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_3+3H_2O$
26·07	25·96

Besonders charakteristisch für das Dimethylphloroglucin ist die Fähigkeit, gleich dem Phloroglucin und Methylphloroglucin eine Fichtenspahnreaction zu geben. Dieselbe ist je nach

Digitized by Google

der Concentration der Lösung verschieden intensiv. Verdünnte Lösungen (1:200) geben schwach rosensothe Färbungen, während concentrirtere Lösungen (1:20) den damit befeuchteten Fichtenspahn nach Behandlung mit Salzsäure dunkel blauviolett färben. Die wässerige Lösung des Dimethylphloroglucins wird durch Zusatz von Eisenchlorid rothviolett, verblasst bald und nimmt schliesslich eine kirschrothe Farbe an. Dabei tritt Reduction des Eisenchlorids ein, und daher gibt die Flüssigkeit nach Zugabe von Natriumcarbonat oder Ammoniak eine Ausscheidung von Eisenoxydul. Silbernitrat ruft keine Fällung hervor; beim Erwärmen der Lösung wird Silber spiegelnd abgeschieden. Die Reduction einer mit Silbernitrat versetzten Lösung tritt bei Zusatz von Ammoniak schon in der Kälte ein. Die wässerige Lösung wird weder durch Bleiessig, noch durch Bleizucker gefällt.

Die wässerige Lösung des Dimethylphloroglucins reagirt gegen Phenolphtaleïn sauer, und braucht ein Molekül desselben bis zum Eintritte des Neutralpunktes ein Molekül Natronhydroxyd. Da aber die dabei entstehende Natriumverbindung sehr zersetzlich ist, so kann die Titration nur in der Weise vorgenommen werden, dass das gewogene Dimethylphloroglucin in concentrirter Natronhydroxydlösung von bestimmtem Gehalte[1] aufgenommen und mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure zurücktitrirt wird. Der Versuch ergab:

0·1032 *g* Substanz verbrauchten 0·0228 *g* NaOH, entsprechend 0·01312 *g* Na.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2ONa$
Na.....	12·71	13·07

Wir haben eine Reihe von Derivaten des Dimethylphloroglucins hergestellt, um einerseits die angegebene Formel zu

[1] 0·18 *cm*³ NaOH (1 *cm*³ = 36·5 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalkali), zurücktitrirt wurde mit 0·8 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure.

Digitized by Google

verificiren, anderseits um Unterschiede im Verhalten dieses Körpers gegenüber dem Phloroglucin und Methylphloroglucin festzustellen.

Triacetyldimethylphloroglucin.

Dasselbe bildet sich beim mehrstündigen Kochen des Dimethylphloroglucins mit Essigsäureanhydrid, welches in 10—15fachem Überschusse in Anwendung gebracht wird. Beim Eintragen findet ohne Erwärmung Auflösung der Substanz statt. Beim längeren Erhitzen, wobei die Flüssigkeit eine bräunlichgelbe Farbe annimmt, tritt Bildung des Acetylproductes ein. Nachdem das Essigsäureanhydrid im Vacuum abdestillirt worden war, blieb eine zähe Flüssigkeit zurück, die beim Erkalten krystallinisch erstarrte. Mit Essigäther kann man das noch anhaftende Essigsäureanhydrid entfernen. Schliesslich wird das Rohproduct aus siedendem Essigäther unter Anwendung von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Beim Abkühlen der Lösung scheiden sich kleine, schwach glänzende, dünne Krystallnadeln ab, die sich ausserordentlich rasch vermehren und meist drusenförmig verwachsen sind. Im getrockneten Zustande ist das Product rein weiss und bildet ein lockeres Haufwerk von wollig aussehenden Kryställchen. Die Substanz ist in Äther schwer, leicht in Alkohol löslich. Der Schmelzpunkt wurde zu 123° C. (uncorr.) gefunden. Die Analyse ergab Werthe, welche auf die Formel $C_6(CH_3)_2H(OC_2H_3O)_3$ hinweisen.

0·2070 *g* Substanz gaben 0·4542 *g* Kohlensäure und 0·1112 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6(CH_3)_2H(OC_2H_3O)_3$
C.....	59·84	60·00
H.....	5·97	5·71

Die Acetylbestimmung endlich zeigt, dass, wie zu erwarten, ein Ersatz der drei Hydroxylwasserstoffe durch die Acetylreste eingetreten war.

Digitized by Google

0·2794 *g* Substanz lieferten eine Essigsäuremenge, die zur Neutralisation 30·1 *cm*³ $^1/_{10}$-Normalkalilauge verbrauchte, entsprechend 0·1290 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O ...	46·19	46·07

Kohlensäureäther.

Gegen Essigsäureanhydrid verhält sich das Dimethylphloroglucin, wie gezeigt wurde, genau so wie das Phloroglucin und das Methylphloroglucin als dreiwerthiges Phenol und liefert dementsprechend ein Triacetylderivat. Gegen Chlorkohlensäureäther aber lässt sich eine Differenz im Verhalten erkennen, da bei Behandlung des Dimethylphloroglucins mit diesem Reagens nur ein Dikohlensäureäther entsteht, während das Methylphloroglucin unter denselben Umständen einen Triäther bildet. Die Darstellung dieser Verbindung haben wir in folgender Weise durchgeführt.

5 *g* des reinen Dimethylphloroglucins wurden in 20 *cm*³ Wasser und 10 *cm*³ Natronlauge (in welchen 3·9 *g* NaOH enthalten waren) gelöst. Hierauf wurde in die Flüssigkeit Chlorkohlensäureäther (10·6 *g*) unter Kühlung und fortwährendem Schütteln so lange eintropfen gelassen, bis die wässerige Flüssigkeit von völlig neutraler Reaction war. Schon während des Eintragens schied sich ein schweres, schwach gelblich gefärbtes Öl ab, das nach beendeter Reaction in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten desselben haben wir eine zähflüssige, durchsichtige, schwach gelblich gefärbte Masse erhalten, die nun mehrmals im Vacuum rectificirt wurde. Schon bei der ersten Destillation ging fast die ganze Masse bei einem Drucke von 16 *mm* bei 242—243° C. über. Dieser Siedepunkt blieb unverändert bei den folgenden Destillationen. Das Destillat stellt eine durchsichtige, fast farblose Masse dar, die eine terpentinartige Consistenz besitzt, beim längeren Stehen, namentlich wenn man die Masse durch Reiben in Bewegung bringt, allmälig krystallinisch erstarrt und beim Erwärmen

Digitized by Google

erweicht, um bei 35—40° wieder völlig durchsichtig zu werden. Die Verbindung ist in Äther und Alkohol fast in jedem Verhältnisse löslich, in Benzol löst sie sich etwas schwerer, in Ligroin nur in der Siedehitze. Alle diese Lösungen scheiden beim Stehen die Verbindung wieder ölig aus.

Die Verbrennung der wiederholt rectificirten Substanz ergab die mit der Formel $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$ übereinstimmenden Werthe.

0·2462 *g* Substanz gaben 0·5110 *g* Kohlensäure und 0·1335 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$
C.....	56·60	56·37
H	6·03	6·04

Dass das Product ein Diäther ist, wird durch die Äthoxylbestimmung unwiderleglich festgestellt. Dieselbe ergab:

0·2543 *g* Substanz lieferten nach Zeisel 0·3981 *g* Jodsilber, entsprechend 0·0764 *g* OC_2H_5.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2OH(OCOOC_2H_5)_2$
OC_2H_5....	30·06	30·20

Das Dimethylphloroglucin kann zwei Monoäther liefern. Wir haben bis nun nur den einen erhalten können, welchen wir als

Dimethylphloroglucin-α-Monomethyläther

bezeichnen wollen.

Wie bekannt wird bei der Einwirkung von Methylalkohol und Salzsäure auf das Phloroglucin[1] als Hauptproduct der Dimethyläther des Phloroglucins gebildet, daneben eine geringe Menge des Monomethyläthers. Das Methylphloroglucin liefert bei der gleichen Behandlungsweise als Hauptproduct den

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 750.

Digitized by Google

Monomethyläther und nur geringe Quantitäten des Dimethyläthers. Es war deshalb von Interesse, zu untersuchen, wie sich das Dimethylphloroglucin bei der analogen Behandlungsweise verhält.

Leitet man in die Lösung dieser Substanz in der zehnfachen Menge von absolutem Methylalkohol Salzsäuregas ein, so scheidet sich in gleicher Weise, wie dies beim Methylphloroglucin beschrieben ist, ein krystallinisches Product ab, welches sich indess beim weiteren Einleiten rasch wieder löst. Wird, nachdem die mit Salzsäure gesättigte Lösung 4 bis 5 Stunden gestanden hat, der Überschuss des Alkohols und der Salzsäure im Vacuum abdestillirt, so erhält man ein dickliches, röthlichgelb gefärbtes Öl, welches nach dem Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Lösung des Rückstandes in Äther wurde mit einer verdünnten Natriumcarbonatlösung geschüttelt, um die letzten Spuren der anhaftenden Salzsäure zu entfernen. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels wurde der Rückstand im Vacuum getrocknet und der Destillation unterworfen. Bei 21 *mm* Druck siedet die Substanz constant bei 188°. Das Destillat erstarrt und bildet eine strahlig krystallisirte Masse, die in Benzol aufgelöst, beim langsamen Abdunsten farblose Krusten des Dimethylphloroglucinmonomethyläthers abscheidet, die aus kleinen, zu Drusen verwachsenen Krystallblättchen bestehen. Die Substanz wird von Alkohol leicht aufgenommen und ist auch in heissem Wasser ziemlich löslich. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 100—101° C. Die wässerige Lösung gibt weder eine Spahn-, noch eine Eisenreaction.

Die Analyse der bei 100° im Vacuum getrockneten Substanz ergab Werthe, welche mit denen, die für den Monomethyläther gerechnet sind, in naher Übereinstimmung stehen.

0·2659 *g* Substanz gaben 0·6215 *g* Kohlensäure und 0·1657 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$
C.....	63·74	64·28
H	6·93	7·14

Digitized by Google

Der Unterschied im Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte zwischen einem Mono- und Dimethyläther ist kein sehr bedeutender, und auch hier wurde durch die Methoxylbestimmung eindeutig festgestellt, dass ein Monomethyläther vorliegt. Das Resultat war:

0·2492 *g* Substanz lieferten 0·3509 *g* Jodsilber, entsprechend 0·0463 *g* Methoxyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2OCH_3$
OCH_3	18·58	18·45

Verhalten des Dimethylphloroglucins gegen schmelzendes Kali.

Wird Dimethylphloroglucin mit etwa der fünffachen Menge Ätzkali verschmolzen, so findet lebhafte Einwirkung statt. Dabei stellt sich sehr bald eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und nimmt die Schmelze eine bräunliche Farbe an. Sowie der Schaum einzusinken beginnt, unterbricht man das Erhitzen. Schon beim Absättigen mit verdünnter Schwefelsäure verflüchtigt sich Essigsäure. Äther entzieht der Lösung die Zersetzungsproducte und hinterlässt nach dem Abdunsten eine stark sauer riechende Flüssigkeit, die die charakteristischen Reactionen der Essigsäure besitzt. Nach Verflüchtigung derselben bleibt eine sehr kleine Quantität einer braunen schmierigen Masse zurück, in welcher nur etwas unzersetztes Dimethylphloroglucin aufgefunden werden konnte. Phloroglucin tritt unter den Producten der Einwirkung des Ätzkalis auf das Dimethylphloroglucin nicht auf.

Untersuchung von *A*.

Die mit *A* bezeichnete krystallinische Ausscheidung ist in siedendem Wasser nur sehr schwierig löslich und wird aus dieser Lösung beim Abkühlen in feinen, ziemlich langen Krystallnadeln erhalten, die stickstoffhältig und salzsäurefrei sind. Dieses Product entsteht in ausserordentlich kleinen Quantitäten, und wir erhielten, trotzdem wir mehrere 100 *g* salzsaures Triamidometaxylol verarbeitet haben, nicht die zu einer Analyse

Digitized by Google

nothwendigen Mengen. Diese Verbindung dürfte aller Wahrscheinlichkeit nach ein Condensationsproduct darstellen, welches sich aus dem Dimethylphloroglucin und dem Triamidometaxylol gebildet hat. Ein Versuch ergab nämlich, dass beim längeren Erwärmen einer Lösung von salzsaurem Triamidometaxylol mit Dimethylphloroglucin die Abscheidung eines rothgefärbten, krystallinischen Productes eintritt. Wir werden in späterer Zeit über derartige Condensationsproducte berichten.

Untersuchung von *B*.

Die mit *B* bezeichnete, viel Chlorammonium enthaltende Flüssigkeit besitzt eine rothbraune Farbe und wird mit Amylalkohol ausgeschüttelt. Derselbe löst die Substanz so leicht auf, dass die wässerige Lösung fast vollständig entfärbt wird. Die mit einem gleichen Volumen Wasser vermischte amylalkoholische, röthlichbraune Flüssigkeit wird im Dampfstrom destillirt. Die rückbleibende wässerige Lösung wird mit etwas Salzsäure angesäuert und hierauf im Vacuum auf ein kleines Volumen gebracht. Beim Stehen scheiden sich nun nadelförmige seidenglänzende Krystalle ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr zu beobachten ist, von der dicklichen dunkelgefärbten Mutterlauge abgesaugt werden. Diese Rohkrystallisasation haben wir mehrmals aus Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt war, umkrystallisirt und auch mit Thierkohle entfärbt. Nach erfolgter Concentration schieden sich aus der Flüssigkeit lange, fast farblose Nadeln ab, die jedoch sehr bald eine rosenrothe Farbe annahmen, allmälig dunkler wurden und im trockenen Zustande eine zart bräunliche Farbe zeigen. Die Verbindung ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich beim Erhitzen ohne zu schmelzen. Mit Eisenchlorid gibt sie eine grünlichbraune, anfänglich verblassende Farbreaction. Die Substanz ist stickstoffhältig und lieferte bei der Stickstoff- und Chlorbestimmung Zahlen, aus welchen die Formel $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NH_2HCl$ gerechnet wurde.

I. 0·3319 *g* Substanz gaben bei $B = 732·8$ *mm* und $t = 16°$ 19·5 cm^3 Stickstoff.

II. 0·3108 *g* Substanz lieferten 0·2347 *g* Chlorsilber, entsprechend 0·0581 *g* Chlor.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_6H(CH_3)_2(OH)_2NH_2HCl$
	I.	II.	
N.....	7·38	—	7·39
Cl	—	18·68	18·74

Wird die wässerige Lösung dieser Substanz (1:50) gekocht, so findet Bildung von Dimethylphloroglucin nicht statt, und daher ist anzunehmen, dass dieselbe ihre Entstehung einem Triamidodimethylbenzol verdankte, welches dem Dimethylphloroglucin liefernden Amidoproducte beigemischt war. Es bilden sich offenbar beim Nitriren des Metaxylols kleine Quantitäten der beiden Isomeren Trinitroverbindungen, welche dann beim Reduciren mit Zinn und Salzsäure in die entsprechenden Amidoverbindungen übergehen, die aber nicht befähigt sind, ihre NH_2-Reste bei der Hydrolyse vollständig abzuspalten.

Wir behalten uns die weitere Untersuchung des Dimethylphloroglucins vor.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Oroselons und Peucedanins

von

Maximilian Popper.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

In der Absicht, eine nähere Untersuchung des Oroselons auszuführen, habe ich käufliches Peucedanin von der Firma E. Merck in Darmstadt der Einwirkung von Salzsäure unterworfen, um Oroselon darzustellen. Das erste von Merck bezogene Präparat lieferte reichliche Mengen dieses Körpers; jedoch eine zweite Sendung von Peucedanin, welche wohl einen dem verlangten naheliegenden Schmelzpunkt besass und bei der Analyse Zahlen lieferte (C.....70·2%, H.....5·5%), welche mit den für Peucedanin gerechneten in naher Übereinstimmung stehen, gab bei Behandlung mit Salzsäure aber keine Ausscheidung von Oroselon, sondern lieferte ein sandiges Zersetzungsproduct, welches schon im Äusseren keine Ähnlichkeit mit Oroselon zeigte und sich von diesem durch den Schmelzpunkt unterschied. Beim Erhitzen auf circa 200° färbte es sich dunkel, bei 240° verflüssigte es sich unter totaler Zersetzung; Oroselon hingegen schmilzt bei 177°.

Auch die Verbrennung dieses Productes lieferte Werthe, die von den erforderten völlig verschieden sind (C...64·84%, H...2·92%; Oroselon verlangt: C...68·85%, H...4·91%). Auf eine Anfrage bei der Firma Merck, ob das gelieferte Peucedanin wirklich aus *Peucedanum officinale* hergestellt sei, wurde mir die Antwort zu Theil, dass dasselbe aus der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* dargestellt worden war.

Digitized by Google

Das von Schlatter[1] entdeckte, von Bothe,[2] Erdmann[3] und Anderen später untersuchte Peucedanin wurde stets aus *Peucedanum officinale* dargestellt. Erst Wagner[4] hat das von Osann und Wackenroder[5] in der Wurzel von *Imperatoria Ostruthium* aufgefundene Imperatorin mit dem Peucedanin identificirt. Diese Identitätserklärung stützt sich auf die Übereinstimmung der physikalischen Eigenschaften, auf die gleiche chemische Zusammensetzung und auf den Umstand, dass beide Producte bei der Behandlung mit Ätzkali neben Angelicasäure Oroselon liefern. Die Identität des Peucedanins mit Imperatorin wurde von Gorup-Besanez gelegentlich seiner Untersuchung über das Ostruthin,[6] welches ebenfalls aus *Imperatoria Ostruthium* erhalten wurde, jedoch in Zweifel gezogen, und er bemerkt am Schlusse seiner Abhandlung: »Jedenfalls wird man zugestehen müssen, dass die Fundamente, auf welchen die Lehre von der Identität des Peucedanins und Imperatorins ruht, ziemlich unsichere sind«.

Kurze Zeit darauf haben endlich Hlasiwetz und Weidel[7] gezeigt, dass das Peucedanin bei Behandlung mit Ätzkali keine Angelicasäure abzuspalten vermag, wodurch selbstverständlich eine der gewichtigsten Stützen für eine Identität desselben mit Imperatorin hinfällig wurde.

Bei dieser Sachlage schien es mir von Wichtigkeit, die Darstellung des Peucedanins selbst vorzunehmen. Zu diesem Ende habe ich mir eine grössere Quantität der Wurzel von *Peucedanum officinale* durch eine renommirte Droguenhandlung verschafft. Bevor ich an die Aufarbeitung derselben herantrat, wurden Proben der Wurzel von Herrn Dr. Hockauf im pharmacologischen Institute des Herrn Hofrathes Vogl vorgenommen, durch welche der Beweis erbracht wurde, dass die in Arbeit genommene Wurzel auch von *Peucedanum officinale*

[1] Annalen der Pharm., 5, 201.
[2] Journal für prakt. Chemie, 46, 371.
[3] Journal für prakt. Chemie, 16, 42.
[4] Journal für prakt. Chemie, 61, 503; 62, 275.
[5] Arch. der Pharm. 37, 341.
[6] Berl. Ber., VII, 568.
[7] Annalen der Chemie, 174, 67.

Digitized by Google

stammte. Herr Dr. Hockauf theilt über seine Untersuchung Folgendes mit:

»Die mir übergebene, walzlich-spindelige, mehrköpfige, von Blattscheidenresten schopfige, dicke Wurzel von *Peucedanum officinale* Linn. kommt der Länge nach gespalten, in Stücken von 6—8 *cm* Länge, 2—$3^1/_2$ *cm* im Durchmesser, in den Handel. Sie ist sowohl an den oft verlängerten Köpfen, als auch am Körper dicht quergeringelt oder querrunzelig, dunkelbraun bis schwärzlich, unter dem abgeschabten Periderma gelblichweiss. Der Geruch ist eigenthümlich widrig, fast ranzig, der Geschmack scharf und bitter.

Am Wurzelkopfe beträgt der Querschnitt der Rinde nahezu ein Drittel des Halbmessers; dieselbe ist grob radial gestreift, die Streifen sind gelbbräunlich, von zahlreichen braungelben Secretgängen dicht punctirt. In der Peripherie ist sie locker und lückig. Der Holzkörper, von nahezu gleicher Breite wie die Rinde, ist weiss, in der Peripherie gelbbraun, dicht radial gestreift und zerklüftet; die Holzstrahlen sind gelb mit undeutlich wahrnehmbaren Gefässpunkten, während das Mark weiss, locker, von zerstreuten, gelbbraunen Balsamcanälen punctirt erscheint.

Unter dem Mikroskope besteht die Aussenrinde aus einem mehrreihigen Periderm, die äusseren Partien mit einem rothbraunen Inhalte, die inneren farblos; darauf folgt in der mehr schmalen Mittelrinde ein lückiges Parenchym von anfangs mehr collabirten, tangential gestreckten Zellen, darauf grössere, rundliche, welche die bereits äusserlich wahrnehmbaren Secretbehälter in 2—3 Reihen umgeben. Die Balsamcanäle sind im Querschnitte rundlich, elliptisch, oft tangential gestreckt, 150 μ bis 300 μ im Durchmesser, ausgekleidet mit einem dünnwandigen, lückenlos schliessenden Epithel; im Längsschnitte langgestreckt, schlauchförmig, manchmal gabelig. Sie führen als Inhalt Massen und Haufwerk von nadel- oder keilförmigen, farblosen Krystallen und gelbbraune Balsamtropfen, welche oft, mit zahlreichen Kryställchen bedeckt, igelartig aussehen (Peucedanin?).

Im Baststrahle nehmen die etwas kleineren Balsamcanäle (80—160 μ) die Mitte ein, sind meist radial geordnet, umgeben

Digitized by Google

von zwei bis drei Reihen rundlicher Parenchymzellen, flankirt einer- oder beiderseits von Strängen zusammengefallener Siebröhren, welche meist durch Querstränge zwischen den Secretbehältern untereinander in Verbindung stehen. Das Rindenparenchym zeigt zahlreiche, drei- bis viereckige Intercellularen; die Zellen sind rundlich, dünnwandig, 80—100 μ im Durchmesser; die Wände quellen etwas im Wasser, färben sich mit Hämatoxylin sofort schön violett; sie sind strotzend gefüllt mit kleinkörniger (9—12 μ), componirter Stärke.

Die Markstrahlen, welche Innenrinde und Holzkörper durchziehen, sind 3—6 Zellen breit; die Zellen sind im Querschnitte radial gestreckt, dünnwandig, mit kleinkörniger, componirter Stärke straff gefüllt. Ein Reihencambium trennt die Rinde vom Holzkörper. Die Gefässe sind im Längsschnitte wurmförmig gekrümmt und oft netzförmig getüpfelt. Im Querschnitte stehen sie in ein bis zwei Reihen radial angeordnet und haben 40—60 μ im Durchmesser.

Das Holzparenchym besteht aus dünnwandigen Zellen, 24—40 μ im Durchmesser. Im Wurzelkopfe sind auch Libriformbündel in den Gefässtheil eingebettet.

Das Mark besteht aus einem lockeren Parenchym dünnwandiger, rundlicher Zellen, welche mit kleinkörniger, componirter Stärke reichlich gefüllt sind. Gegen den Holzkörper zu liegen ähnlich gebaute und ebenso grosse Secretbehälter wie in der Mittelrinde.

Der Wassergehalt des Wurzelpulvers beträgt 8·94%, die Gesammtasche 4·487%, die Reinasche 3·387%.

Die Darstellung des Peucedanins aus der Wurzel habe ich nach den Angaben von Heut[1] vorgenommen. Der alkoholische Extract schied nach einigen Tagen eine reichliche Menge von Krystallen ab; diese dicke Masse wurde mit wenig Alkohol angerührt, auf Filter gebracht und abgesaugt. Zur vorläufigen Reinigung habe ich das Rohproduct aus Alkohol, dann aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Man erhält so eine schwach gelblichweisse, aus feinen, seidenglänzenden Nadeln bestehende Krystallmasse, die bei

[1] Annalen der Chemie, 176, 71.

Digitized by Google

der Temperatur von circa 80° zu erweichen beginnt und etwas über 100° vollständig geschmolzen ist. Aus dieser Thatsache ist der Schluss zu ziehen, dass dieses Product keineswegs einheitlich ist, und ich habe nun zunächst getrachtet, durch Anwendung verschiedener Lösungsmittel eine Trennung der Bestandtheile herbeizuführen.

Mit Hilfe von kaltem, absoluten Äther gelang es, eine schwerlösliche Partie *A* von einer leichter löslichen *B* abzutrennen, wenn man die fein zerriebenen Rohkrystalle längere Zeit mit grossen Quantitäten dieses Lösungsmittels schüttelt. Diese beiden Fractionen erwiesen sich auch different im Schmelzpunkt. *A* schmilzt bei 84—93° C., während *B* bei 93° bis 104° sich verflüssigt. Durch systematisches fractionirtes Umkrystallisiren der Partie *B*, Vereinigung der Fractionen von gleichem Schmelzpunkt und Wiederkrystallisiren derselben aus verschiedenen Mitteln, wie Äther, Benzol, Petroleumäther, konnte endlich ein bei 104—105° C. (uncorr.) schmelzendes Product abgeschieden werden, welches in seinem äusseren Ansehen den Beschreibungen, wie sie Heut, Hlasiwetz und Weidel vom Peucedanin geben, zwar entspricht, sich aber in seiner Zusammensetzung von jenem unterscheidet. Diese bei 105° schmelzende Substanz bildet schwach gelblichweisse, glänzende, dünne Krystallnadeln, die nicht selten zu concentrisch gruppirten Drusen verwachsen sind. Die Verbindung ist bei 17 *mm* Druck und der Temperatur von 276—281° C. (uncorr.) unzersetzt destillirbar; das Destillat erstarrt und krystallisirt aus einer ätherischen Lösung in den früher beschriebenen Formen aus.

Das Product ist, gleich dem Peucedanin, in Kalilauge mit gelber Farbe löslich und kann aus dieser Lösung durch Säuren wieder abgeschieden werden.

Die Verbrennung der im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergab folgende Werthe:

0·2494 *g* Substanz gaben 0·6395 *g* Kohlensäure und 0·1256 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

C.....	69·93
H.....	5·59.

Digitized by Google

Vergleicht man diese Zahlen mit jenen, welche von Bothe,[1] Wagner,[2] Hlasiwetz und Weidel[3] für die Zusammensetzung des Peucedanins ermittelt wurden, so zeigen sich erhebliche Differenzen:

	$C_{16}H_{16}O_4$	Bothe	Wagner	Hlasiwetz und Weidel		Popper
C	70·5	70·6	70·6	70·4	70·6	69·93
H	5·8	6·0	5·9	5·9	5·9	5·59

Da die Verbindung bei Behandlung mit Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure Methyl abspaltet und Oroselon bildet, habe ich eine Methoxylbestimmung nach der Zeisel'schen Methode vorgenommen und dabei folgendes Resultat erhalten:

0·2658 *g* Substanz gaben 0·2430 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

OCH_3..... 12·12.

Mit Rücksicht auf dieses Resultat lässt sich aus der früher mitgetheilten Verbrennung für die Substanz die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ ableiten. Dieselbe verlangt in 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	69·76	69·93
H	5·42	5·59
OCH_3	12·01	12·12

Die gegebene Formel unterscheidet sich von der des Peucedanins, welche Hlasiwetz und Weidel aufgestellt haben, durch einen Mindergehalt von CH_2. Die directe Methoxylbestimmung meiner Substanz ergab den Gehalt einer OCH_3-Gruppe; Hlasiwetz und Weidel nehmen an, dass das Peucedanin zwei durch Salzsäure abspaltbare Methylgruppen (Methoxyle) enthalte. Die Formel $C_{14}H_{10}(OCH_3)_2O_2$ würde in 100 Theilen für OCH_3...22·79 verlangen, während die Bestimmung 12·12% ergab.

[1] Journal für pract. Chemie, 46, 371.

[2] Journal für pract. Chemie, 62, 275.

[3] Ann. der Chemie, 174, 79.

Digitized by Google

Eine weitere Differenz besteht im Schmelzpunkt. Die von mir erhaltene Substanz schmilzt bei 104—105° C. (uncorr.), während das Präparat, welches Hlasiwetz und Weidel untersucht haben, bei 81—82° schmolz. Ich will daher die bei 105° schmelzende Verbindung, deren Identität mit Peucedanin nicht ohneweiters behauptet werden kann, als Oroselonmonomethyläther weiterhin bezeichnen.

Einwirkung von Salzsäure.

Die analysirte, bei 105° schmelzende Substanz verhält sich gegen Salzsäure in alkoholischer Lösung ähnlich dem von Hlasiwetz und Weidel untersuchten Peucedanin und liefert in quantitativer Ausbeute Oroselon. Behufs Darstellung desselben habe ich je 20 *g* meines Präparates in der gerade erforderlichen Menge siedenden Alkohols gelöst. In diese heisse Lösung wurde ein gleiches Volum concentrirter, reiner Salzsäure rasch eingetragen. Schon während des Eingiessens findet die Abscheidung feiner, weisser Krystallnadeln statt, die sich so rasch vermehrt, dass schliesslich das Ganze zu einem dicken Brei erstarrt. Nach dem Abkühlen wurde die Ausscheidung auf der Pumpe filtrirt und mit Wasser gewaschen, um die anhaftende Salzsäure zu entfernen. Nach dem Abpressen stellt das Rohproduct eine blendend weisse Masse dar, die in siedendem Alkohol schwer-, fast unlöslich in kaltem Essigäther, Äther und Ligroin ist. Zur weiteren Reinigung habe ich die fein zerriebene, gut getrocknete Substanz in Benzol gelöst. Die gelblich gefärbte Lösung wurde nach dem Abkühlen mit Petroleumäther so lange versetzt, bis eine Trübung eintrat. Beim Stehen scheiden sich nun vollkommen farblose, schwach seidenglänzende, lange, verfilzte Krystallnadeln ab, die, sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr beobachtet wurde, abgesaugt und getrocknet wurden. Der Schmelzpunkt dieses mit Oroselon unbedingt identischen Productes wurde zu 176° C. (uncorr.) gefunden; Hlasiwetz und Weidel geben den Schmelzpunkt desselben zu 177° an. Die Verbrennung ergab Zahlen, welche die Identität mit Oroselon ausser Zweifel stellen.

I. 0·2064 *g* Substanz gaben 0·5184 *g* Kohlensäure und 0·0883 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·2086 *g* Substanz gaben 0·5232 *g* Kohlensäure und 0·0893 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_4$	Gefunden I	Gefunden II
C.....	68·85	68·50	68·40
H	4·91	4·75	4·76

Es schien nun vor Allem wichtig, nachzuweisen, dass das Oroselon keine abspaltbare Methylgruppe enthält, und weiters war es nothwendig, eine Moleculargewichtsbestimmung dieser Verbindung auszuführen, um dadurch die früher gegebene Formel $C_{15}H_{14}O_4$ zu stützen.

Was zunächst die Methoxylbestimmung angeht, so verlief dieselbe, wie zu erwarten war, negativ. Eine grössere Quantität des Oroselons mit Jodwasserstoffsäure in den Zeisel'schen Apparat eingebracht, gab selbst bei langem Erhitzen nicht die kleinste Menge Jodmethyls, so dass die vorgelegte Silberlösung vollkommen klar blieb.

Moleculargewichtsbestimmung.

Da die Bestimmungen des Moleculargewichtes mit Hilfe des Depressimeters keine übereinstimmenden Resultate ergaben, so habe ich dieselben nach der Methode von Beckmann vorgenommen. Als Lösungsmittel musste reiner Essigäther verwendet werden, weil andere Flüssigkeiten, wie Äther oder Alkohol, nicht einmal 1% Oroselon aufzulösen vermochten.

Die Beobachtungsresultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Essigäther *g*	Substanz *g*	Procentgehalt d. Lösung	Beob. Erhöhg. des Sp.	*K*	Moleculargewicht gefunden	Moleculargewicht berechnet
I.	23·2750	0·3782	1·624	0·18°	26·1	235·5	244
II.	23·2750	0·4936	2·120	0·22°	26·1	251·5	

Digitized by Google

Der Barometerstand blieb während der ganzen Dauer der Versuche unverändert.

Diese Moleculargewichtsbestimmungen, welche im Mittel 243·5 ergaben, bestätigen die Formel des Oroselons $C_{14}H_{12}O_4$, welcher das Moleculargewicht 244 zukommt.

Die Identität mit Oroselon geht auch aus dem Umstande hervor, dass mein Präparat gleich jenem, welches Hlasiwetz und Weidel in Händen gehabt haben, eine Monoacetylverbindung liefert. Da ich darauf ausging, ein höher acetylirtes Product herzustellen, so habe ich die Einwirkung mit Essigsäureanhydrid vorgenommen, welches ich in einem bedeutenden Überschusse zur Anwendung brachte. Nach dem Abdestilliren des Anhydrids im Vacuum hinterblieb eine weisse Substanz, die in Essigäther ziemlich leicht löslich war. Das Acetylproduct krystallisirt in feinen, prächtig seidenglänzenden Nadeln aus, wenn der Lösung desselben in Essigäther so lange Petroleumäther zugesetzt wird, bis eine Trübung eintritt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens kann die Verbindung in tadellos reinem Zustande erhalten werden. Der Schmelzpunkt wurde zu 118° C. (uncorr.) gefunden; Hlasiwetz und Weidel geben den Schmelzpunkt ihrer Acetylverbindung zu 123° an. Die beiden Körper sind trotz dieser Schmelzpunktsdifferenz, wie die Analysen zeigen, als identisch zu betrachten.

0·2315 *g* Substanz gaben 0·5684 *g* Kohlensäure und 0·1046 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}(C_2H_3O)O_4$	Gefunden
C.....	67·13	66·96
H.....	4·98	5·02

Dass hier eine Monoacetylverbindung vorliegt, beweist die directe Acetylbestimmung, die ich nach der Methode von Wenzel[1] ausgeführt habe.

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 658.

Digitized by Google

0·3278 *g* Substanz gaben nach der Verseifung Essigsäure, welche 11·8 *cm*³ Kalilauge vom Titer 0·00556 zur Neutralisation brauchte. Daraus rechnet sich:

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{14}H_{11}(C_2H_3O)O_4$	$C_{14}H_{10}(C_2H_3O)_2O_4$	
C_2H_3O....	15·03	26·21	15·36

Versuche, die ich ausgeführt habe, um ein höher acetylirtes Derivat des Oroselons darzustellen, ergaben keine Resultate. Weder durch Erhitzen von Oroselon mit Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat, noch durch Erhitzen unter Druck konnte das angestrebte Ziel erreicht werden, und es scheint demnach, dass das Oroselon nur eine acetylirbare Hydroxylgruppe enthält.

Untersuchung der Partie *A*.

Durch systematisches Umkrystallisiren konnte auch aus der früher mit *A* bezeichneten, bei 84—93° schmelzenden Partie eine kleine Quantität des eben besprochenen Oroselonmonomethyläthers abgeschieden werden. Die Hauptmenge aber konnte, trotzdem ich die einzelnen Fractionen, die den gleichen Schmelzpunkt besassen, vereinte und neuerdings aus Benzol, dann aus Äther umkrystallisirte, nicht in scharf schmelzende Substanzen zerlegt werden. Es verhielt sich demnach die Partie *A* analog der mit *B* bezeichneten, die auch nur eine verhältnissmässig kleine Quantität von reinem Oroselonmonomethyläther liefert, während die Hauptmasse den Schmelzpunkt von 93—100° behielt.

Aus Krystallfractionen, die sowohl aus *A* als *B* erhalten wurden und die den Schmelzpunkt 87—95° hatten, erhielt ich beim langsamen Abdunsten der ätherischen Lösung im Exsiccator nicht selten grosse, wohlausgebildete, spitze, sechsseitige Prismen, die eine schwach gelblichweisse Farbe und lebhaften Glasglanz zeigten. Dieses schön krystallisirte Product hat Herr Hofrath v. Lang einer krystallographischen Untersuchung

Digitized by Google

unterzogen, für welche ich ihm zu grossem Danke verpflichtet bin; er theilt darüber Folgendes mit:

»Die Krystalle haben die Form von langen, sechsseitigen Prismen (Deuteroprisma $1\bar{1}0$), deren Längskanten bisweilen abgestumpft sind (Protoprisma $12\bar{2}$). Die Enden werden durch die schuppigen Flächen eines flachen Rhomboëders (100) gebildet, die unter 23° 40′ zu einander geneigt sind. Für das hexagonale System spricht auch das optische Verhalten, indem die Krystalle einaxig sind mit negativem Charakter«.

Die Verbindung zeigt den unscharfen, zwischen 85—93° C. liegenden Schmelzpunkt und gab, der Analyse unterworfen, folgende Zahlen:

I. 0·3405 *g* Substanz gaben 0·8795 *g* Kohlensäure und 0·1760 *g* Wasser.
II. 0·2542 *g* Substanz gaben 0·6588 *g* Kohlensäure und 0·1330 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C.....	70·42	70·68
H.....	5·72	5·88

Diese Werthe stimmen überein mit den für die Formel $C_{16}H_{16}O_4$ gerechneten und jenen, welche Bothe, Heut, Hlasiwetz und Weidel gefunden haben.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{16}H_{16}O_4$	Gefunden im Mittel
C.....	70·58	70·55
H.....	5·88	5·80

Die Methoxylbestimmung jedoch ergab ein Resultat, welches mit dieser Formel nicht vereinbarlich erscheint.

0·2924 *g* Substanz gaben 0·2867 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

OCH_3 ..... 13·24

Digitized by Google

Dieser Werth ist wesentlich höher als der von der Formel des Oroselonmonomethyläthers verlangte, und viel zu nieder für einen Dimethyläther des Oroselons (Peucedanin), wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

In 100 Theilen:

	Berechnet für		Gefunden
	$C_{14}H_{11}(OCH_3)O_3$	$C_{14}H_{10}(OCH_3)_2O_2$	
OCH_3	12·01	22·78	13·24

Da aber auch diese Substanz bei Behandlung mit Salzsäure Oroselon liefert, so muss man wohl annehmen, dass dieses Product trotz seines schön krystallisirten Zustandes ein Gemisch von Oroselonmonomethyläther mit einer anderen Substanz, vielleicht Oroselondimethyläther, darstellt, welches durch fractionirte Krystallisation nicht zu trennen ist.

Ebenso unscharfe Resultate ergab bei der Analyse die bei 77—81° C. schmelzende, durch fractionirte Krystallisation erhaltene Partie. Stets waren die Verbrennungszahlen den für Peucedanin gerechneten naheliegend, waren aber für den Oroselonmonomethyläther viel zu niedrig.

Eine spätere Untersuchung müsste hier anknüpfen und man müsste durch Auffindung neuer Trennungsmethoden die Abscheidung des Oroselondimethyläthers, welcher wahrscheinlich in diesen unscharf schmelzenden Producten enthalten ist, herbeiführen.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, meinen innigsten Dank für die werkthätige Unterstützung auszusprechen, welche er mir während der Ausführung dieser Arbeit angedeihen liess. Auch Herrn Hofrath v. Lang, sowie Herrn Dr. Hockauf drücke ich meinen Dank aus für die Bereitwilligkeit, mit welcher die genannten Herren die krystallographischen, beziehungsweise botanischen Untersuchungen ausgeführt haben.

Digitized by Google

XVI. SITZUNG VOM 16. JUNI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 107, Abth. II a., Heft I—II (Jänner und Februar 1898).

Herr Prof. Dr. Gustav Kohn in Wien übersendet eine Abhandlung: »Über Tetraëder in schiefperspectiver Lage«.

Das w. M. Herr Director Friedrich Brauer überreicht eine Arbeit von Dr. Rudolf Sturany unter dem Titel: »Katalog der bisher bekannt gewordenen südafrikanischen Land- und Süsswasser-Mollusken, mit besonderer Berücksichtigung des von Dr. Penther gesammelten Materiales«.

Digitized by Google

XVII. SITZUNG VOM 23. JUNI 1898

Der Vorsitzende, Herr Vicepräsident Prof. E. Suess, gedenkt des schweren Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie und speciell diese Classe durch das am 21. Juni l. J. erfolgte Ableben des wirklichen Mitgliedes Herrn Hofrath Dr. Anton Ritter Kerner von Marilaun, Professor an der k. k. Universität und Director des botanischen Gartens in Wien, erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder haben sich zur Bezeigung des Beileides von den Sitzen erhoben.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den VII. Band des im Wege des k. u. k. Ministeriums des Äusseren eingelangten italienischen Druckwerkes: »Le Opere di Galileo Galilei«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirke in Wier übersendet eine vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (16. Fortsetzung).

Der Secretär theilt mit, dass Herr Emil Reinhold sein in der Sitzung vom 3. März l. J. behufs Wahrung der Priorität vorgelegtes versiegeltes Schreiben mit der Aufschrift: »Selbstständige Kuppelung« am 21. d. M. zurückgezogen habe.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Wiesner überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Beiträge zur Kenntniss des photochemischen Klimas im arktischen Gebiete«.

Das w. M. Herr Director Friedrich Brauer überreicht eine Arbeit von Dr. H. Rebel, Assistenten am naturhistorischen Hofmuseum in Wien, betitelt: »Fossile Lepidopteren aus der Miocänformation von Gabbro«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. L. Boltzmann überreicht eine Abhandlung von Dr. Fritz Hasenöhrl in Wien: »Zur Theorie der Transversalschwingungen eines von Wirbeln durchzogenen Körpers« (I. Mittheilung).

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. F. Mertens überreicht eine Abhandlung von Herrn K. Lauermann, Lehrer in Pressnitz (Böhmen), betitelt: »Zum Normalenproblem der Hyperbel«.

Herr Prof. J. Liznar überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die Änderung der erdmagnetischen Kraft mit der Höhe«.

Der k. u. k. Linienschiffs-Lieutenant Herr Karl Koss erstattet einen vorläufigen Bericht über seine auf der Expedition S. M. Schiff »Pola« 1897/98 in der südlichen Hälfte des Rothen Meeres ausgeführten Kimmtiefen-Beobachtungen.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Brunnen-Direction, Moriz Fürst Lobkowitz'sche, Die Mineralwasserquellen von Bilin in Böhmen. Bilin, 1898; 8°.

Adamkiewicz A., Die Functionsstörungen des Grosshirnes. Hannover, 1898; 8°.

Bancroft W. D., The Phase Rule. Ithaca. New York, 1897.

Le Opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli Auspicii Sua Maesta il Rè d' Italia. Volume VII. Firenzè, 1897.

Schwab P. F., P. Ägyd Everard von Raitenau 1605—1675. Benedictiner von Kremsmünster, Mechaniker und Architekt. Salzburg, 1898; 8°.

Digitized by Google

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

132

2/3.5

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. VII. HEFT.

JAHRGANG 1898. — JULI.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

(MIT 8 TEXTFIGUREN.)

WIEN, 1898.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 7. Heftes Juli 1898 des CVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

XVIII. Sitzung vom 7. Juli 1898: Übersicht 343

Goldschmiedt G., Über Tetrahydropapaverin 346

Emich F., Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge. (II. Mittheilung.) (Mit 7 Textfiguren) . . 358

XIX. Sitzung vom 14. Juli 1898: Übersicht 380

Lieben Ad., Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich 383

Franke A. und *Kohn L.*, Die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes. (Experimentelle Revision der Literatur) 404

Herzig J., Über Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids 426

Murmann E., Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid 434

— Ein neuer Tiegel, der »Rohrtiegel«. (Mit 1 Textfigur) . . . 436

Kohn L. und *Kulisch V.*, Zur Kenntniss des Strophantins. (I. Mittheilung) 437

Goldschmiedt G. und *Knöpfer G.*, Condensationen mit Phenylaceton. (II. Abhandlung) 455

Hamburger A., Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon 476

Krczmař H., Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk 505

Skraup Zd. H., Über die Acetylirung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure 507

Gordier v. Löwenhaupt V., Zur Kenntniss der dem Cinchonin isomeren Basen 510

Henrich F., Über Derivate des Amidoorcins 532

Preis des ganzen Heftes: 1 fl. 80 kr. = 3 Mk. 60 Pfg.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. VII. HEFT.

ABTHEILUNG II b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

XVIII. SITZUNG VOM 7. JULI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 107, Abth. I, Heft I—IV (Jänner bis April 1898).

Der prov. Secretär legt das im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzog Ludwig Salvator, Ehrenmitglied der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei H. Mercy in Prag eingesendete Druckwerk »Benzert« vor.

Das k. u. k. Reichs-Kriegs-Ministerium »Marine-Section« theilt mit, dass voraussichtlich mit 1. October l. J. S. M. Schiff »Saida« eine auf 12 Monate veranschlagte Missionsreise nach Ostafrika, Süd- und Ostaustralien und den Sunda-Inseln antreten wird, und ladet die kaiserliche Akademie ein, ihre etwaigen Wünsche betreffs anzustellender wissenschaftlicher Beobachtungen bekannt zu geben.

Die königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen übermittelt die Protokolle über die Verhandlungen der Delegirten der cartellirten Akademien und gelehrten Gesellschaften in der V. Versammlung zu Göttingen am 31. Mai und 1. Juni 1898.

Der prov. Secretär theilt folgende eingelangte Preisausschreibung mit:

Der Physikalisch-ökonomischen Gesellschaft, welche im Jahre 1798 ihren Sitz von Mohrungen nach Königsberg verlegt hat, ist zur Feier dieser hundertjährigen Erinnerung von ihrem Mitgliede, Herrn Stadtrath Dr. Walter Simon hierselbst, ein Betrag von 4000 Mark zur Stellung einer Preisaufgabe überwiesen worden. Die Aufgabe verlangt: eine Arbeit, welche

Digitized by Google

auf dem Gebiete der pflanzlichen oder thierischen Elektricität entweder fundamental neue Erscheinungen zu Tage fördert, oder hinsichtlich der physikalischen Ursache der organischen Elektricität, oder ihrer Bedeutung für das Leben überhaupt oder für bestimmte Functionen, wesentlich neue Aufschlüsse gewährt.

Herr Dr. Karl Camillo Schneider in Wien dankt für die ihm zur Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Hydropolypenfauna der Adria gewährte Subvention.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Botanische Beobachtungen auf Java«, I. Abhandlung: »Über die sogenannte Indigogährung und neue Indigopflanzen«.

Ferner übersendet Herr Prof. Molisch eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Privatdocenten Dr. A. Nestler, unter dem Titel: »Über die durch Wundreiz bewirkten Bewegungserscheinungen des Zellkerns und des Protoplasmas«.

Das c. M. Herr Prof. R. v. Wettstein in Prag übersendet eine Abhandlung des stud. philos. Fritz Vierhapper, betitelt: »Zur Systematik und geographischen Verbreitung einer alpinen *Dianthus*-Gruppe«.

Das c. M. Herr Prof. Guido Goldschmiedt in Prag übersendet eine Abhandlung: »Über Tetrahydropapaverin«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt die XII. und XIII. Mittheilung der von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführten Untersuchung: »Über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente« vor.

Ferner legt Herr Prof. F. Exner eine Abhandlung des Herrn Dr. Hasenöhrl vor: »Über den Rückstand und die Leitfähigkeit von Paraffin und Schwefel«.

Weiter legt Herr Prof. F. Exner eine Abhandlung des Herrn Dr. E. v. Schweidler vor, betitelt: »Über die lichtelektrischen Erscheinungen« (I. Mittheilung).

Digitized by Google

Das w. M. Herr Hofrath Prof. V. v. Lang überreicht folgende zwei Abhandlungen der Herren Regierungsrath Director Dr. J. M. Eder und E. Valenta in Wien:

1. »Spectralanalyse der Leuchtgasflamme«.
2. »Über das Funkenspectrum des Calciums und des Lithiums und seine Verbreitungs- und Umkehrungserscheinungen«.

Herr Hofrath v. Lang überreicht ferner eine Abhandlung von Prof. Dr. G. Jaumann in Prag, betitelt: »Interferenz der Kathodenstrahlen« I.

Weiter überreicht Herr Hofrath v. Lang eine Abhandlung von stud. phil. P. Emerich Wippermann in Prag: »Über Wechselstromcurven bei Anwendung von Aluminiumelektroden«.

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k. Universitäts-Sternwarte zu Wien, überreicht einen von Dr. J. Palisa, Adjuncten an demselben Institute und ihm gemeinsam ausgearbeiteten Fixsternkatalog.

Digitized by Google

Über Tetrahydropapaverin

von

Guido Goldschmiedt.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

In der IV. Abhandlung meiner »Untersuchungen über Papaverin«[1] habe ich die im Titel genannte Base, die durch Reduction des Papaverins mit Zinn und Salzsäure erhalten worden war, nebst einer Reihe ihrer Derivate beschrieben.

Vor mehreren Jahren schon habe ich das Studium dieser Substanz nach mehrfacher Richtung wieder aufgenommen, konnte dasselbe aber leider in Folge verschiedener Umstände noch nicht zum Abschlusse bringen. Auch jetzt sind die Beobachtungen, welche sich auf die Einwirkung von Jodmethyl auf Tetrahydropapaverin beziehen, noch nicht beendet und behalte ich mir vor, über diesen Theil der Untersuchung in nächster Zeit zu berichten.

Die im Nachstehenden niedergelegten Mittheilungen sind veranlasst durch eine kurze Notiz[2] der Herren William Jackson Pope und Stanley John Peachey, welche die Autoren mir zur Kenntniss zu bringen, die Freundlichkeit hatten.

Ich habe bekanntlich gezeigt, dass das reine Papaverin optisch inactiv[3] ist, was desshalb von Wichtigkeit gewesen ist, weil nach Hesse[4] dem Alkaloid optische Activität zukommen

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 495.

[2] Proceedings of the chemical Society. Session 1897—1898, No. 194, p. 122.

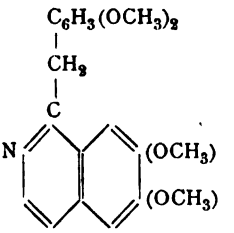
[3] Monatshefte für Chemie, IX, 42.

[4] Liebig's Ann., Bd. 176, S. 198.

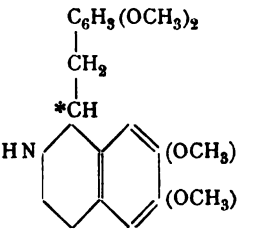
Digitized by Google

sollte und letzteres im Widerspruch mit der von mir ermittelten Structurformel gewesen wäre, welche kein asymmetrisches Kohlenstoffatom aufweist.

Wenn aber Papaverin vier Wasserstoffatome im Pyridinkern aufnimmt, so wird Ein (*) Kohlenstoffatom asymmetrisch, wie aus den beiden Structurformeln ersichtlich:



Papaverin



Tetrahydropapaverin

Von dieser Überlegung ausgehend, haben Pope und Cheapley die Spaltung des in racemischer Form vorliegenden Tetrahydropapaverins unternommen. Sie bedienten sich hiezu der δ-Bromcamphersulfosäure, welcher sie aus mehrfachen Gründen, zum Zwecke der Spaltung racemischer Basen in die enantiomorphen Componenten, vor der hiezu in der Regel zur Anwendung kommenden Weinsäure den Vorzug geben. Von der genannten Säure sei zu erwarten, dass sie, da sie viel stärker als Weinsäure ist, besser charakterisirte und leichter isolirbare Salze liefern werde; sie biete ferner den Vortheil, dass sie, als einbasische Säure, keine Neigung haben dürfte, zwei Reihen von Salzen zu bilden. In der That gelang die Spaltung des *i*-Tetrahydropapaverins in die *d*- und *l*-Form dieser Base auf diesem Wege ohne Schwierigkeit.

Von den gleichen Erwägungen ausgehend, wie die englischen Forscher, habe ich selbst schon vor mehreren Jahren wiederholt versucht, die Spaltung durch das Bitartrat zu bewerkstelligen; meine Bemühungen in dieser Richtung hatten aber stets einen negativen Erfolg, was ich hauptsächlich desshalb zur Kenntniss bringe, um die Richtigkeit der von Pope und Cheapley geäusserten Ansicht, wenigstens in Bezug auf den vorliegenden Fall zu bestätigen.

Digitized by Google

Die Ursache meines Misserfolges ist wohl in dem Umstande zu suchen, dass es mir nicht gelang, trotz Anwendung eines nicht unbeträchtlichen Überschusses von Weinsäure, das Bitartrat der Base zu gewinnen; stets krystallisirte das in kaltem Wasser schwer lösliche, neutrale Salz in schönen, wasserhältigen Prismen aus.

Die Analyse des bei 105° getrockneten Salzes ergab nachstehende Resultate, wonach es bei dieser Temperatur noch 1 Molekül Krystallwasser enthält.

I. 0·1828 *g* Substanz gaben 0·4148 *g* Kohlendioxyd und 0·1035 *g* Wasser.

II. 0·1626 *g* Substanz gaben 0·3685 *g* Kohlendioxyd und 0·0975 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4)_2C_4H_6O_6+H_2O$
	I.	II.	
C	61·87	61·80	61·82
H	5·29	6·66	6·55

Der Gewichtsverlust bei 105° entspricht 16—17 Molekülen Krystallwasser.

I. 0·2950 *g* Substanz verloren bei 105° 0·0755 *g* an Gewicht.

II. 0·3988 *g* Substanz verloren bei 105° 0·1033 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 16 H_2O in $(C_{20}H_{25}NO_4)_2C_4H_6O_6+17H_2O$
	I.	II.	
H_2O	25·59	25·90	25·22

Um sicherzustellen, dass die bei 105° getrocknete Substanz thatsächlich noch 1 Molekül Wasser enthält, wurde solche Substanz auf höhere Temperatur erhitzt.

0·1123 *g* bei 105° getrockneter Substanz verloren bei 155° 0·0023 *g* an Gewicht.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4)_2C_4H_6O_6+H_2O$
H_2O.....	2·05	2·10

Die bei 155° getrocknete Substanz zeigte die Zusammensetzung des wasserfreien neutralen Tartrats.

0·1095 *g* Substanz gaben 0·2535 *g* Kohlendioxyd und 0·0648 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4)_2C_4H_6O_6$
C.....	63·13	63·15
H.....	6·57	6·67

Die durch Krystallisation aus Wasser oder Alkohol successive erhaltenen Fractionen gaben, wie zu erwarten war, bei der Zerlegung des Salzes inactives Tetrahydropapaverin vom Schmelzpunkt 198° (ganz reine Base sintert bei 198° und schmilzt bei 200—201°).

Während bei Krystallisation des Tetrahydropapaverins aus kochendem Wasser oder sehr stark verdünntem Weingeist, oder bei Fällung derselben aus wässerigen Salzlösungen durch Ammoniak die Base stets in Gestalt wasserfreier kleiner Nädelchen erhalten worden ist, gelang es leicht, dieselbe aus wässerigem Holzgeist in Prismen von beträchtlicher Grösse zu erhalten; dieselben sind, aus der Lösung genommen, durchsichtig, klar und glänzend, verwittern aber an der Luft und nehmen ein porzellanartiges Aussehen an, ohne zu zerfallen.

Der Gewichtsverlust wurde bei 100—105° an Präparaten verschiedener Darstellung bestimmt.

I. 0·6294 *g* Substanz aus der Lösung genommen, zwischen Filtrirpapier getrocknet und nach einigen Minuten gewogen, verloren bei 100° 0·0595 *g* an Gewicht.

II. 0·2690 *g* Substanz, wie bei I) behandelt, verloren bei 105° 0·0242 *g* an Gewicht.

Digitized by Google

III. 0·1036 *g* Substanz, wie bei I) behandelt, jedoch vor der Wägung fein zerrieben, verloren bei 105° 0·0107 *g* an Gewicht.

IV. 0·4453 *g* Substanz verloren, nach zehnstündigem Liegen an der Luft gewogen, bei 103° 0·0402 *g* an Gewicht.

V. 0·3470 *g* Substanz verloren, nach 30stündigem Liegen an der Luft gewogen, 0·0311 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden				
	I.	II.	III.	VI.	V.
Verlust ...	9·45	8·99	9·68	9·02	8·96

	Berechnet für Tetrahydropapaverin	
	$+2H_2O$	$+CH_4O$
Verlust ...	9·49	8·53

Die getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse für Tetrahydropapaverin stimmende Zahlen:

0·2067 *g* Substanz gaben 0·5311 *g* Kohlendioxyd und 0·1282 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_2$
C.....	70·07	69·95
H.....	6·89	7·30

Da es fraglich war, ob der Gewichtsverlust auf Wasser oder Methylalkohol zu beziehen ist, habe ich zur Entscheidung dieser Frage ein Verfahren benützt, das in ähnlichen Fällen, wenn es sich darum handelt, den Krystallalkoholgehalt methoxylhältiger Substanzen quantitativ zu bestimmen, gute Dienste leisten dürfte.

Ein U-förmig gebogenes Röhrchen, zur Aufnahme der gewogenen Substanz, wird an ein Glaskölbchen, wie es zur Methoxylbestimmung nach Zeisel benützt wird, derart angeschmolzen, dass das in das Kölbchen geleitete Kohlendioxyd zuerst durch das Röhrchen streichen muss, welches in einem

Digitized by Google

Flüssigkeitsbade auf 105—110° erhitzt wird. Der Gasstrom führt dann den entweichenden Alkohol in die siedende Jodwasserstoffsäure, wo er in Jodmethyl umgesetzt wird, das als Jodsilber zur Bestimmung kommt.

Es zeigte sich hiebei, dass die untersuchte Verbindung Methylalkohol und nicht Wasser enthält, doch waren, wie die Bestimmungen I und II zeigen, wegen der grossen Flüchtigkeit des Methylalkohols, die gefundenen Zahlen zu klein. Diesem Übelstande kann man abhelfen, wenn man das Kölbchen mit einem Aufsatze versieht, wie ihn Herzig und Meyer[1] für die Bestimmung des Methyls im Stickstoff empfohlen haben und diesen gleich bei Beginn der Operation mit so viel Jodwasserstoffsäure beschickt, dass die aus dem Kölbchen entweichenden Dämpfe durch die Flüssigkeit glucksen müssen. Lässt man, nachdem kein Jodmethyl mehr entweicht, die Flüssigkeit aus dem Aufsatze in das Kölbchen zurückfliessen und führt die Operation noch ein zweites, eventuell drittes Mal aus, so erhält man noch kleine Mengen Jodsilber. Die Bestimmung III wurde in dieser Weise ausgeführt.

I. 0·3158 *g* Substanz gaben 0·1282 *g* Jodsilber.
II. 0·5039 » » 0·2260 »
III. 0·4503 » » 0·2624 »

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_5+CH_4O$
	I.	II.	III.	
CH_4O	5·53	6·11	7·93	8·53

Herr Dr. R. Koechlin hatte die Freundlichkeit, die krystallographische Untersuchung der Substanz auszuführen und theilte mir Nachstehendes hierüber mit:

»Krystallsystem: tetragonal.

$a : c = 1 : 0·8425$.

Auftretende Formen: $a = (100)$,
$p = (111)$,
$q = (112)$.

[1] Monatshefte für Chemie, XV, 613.

Digitized by Google

Winkel: $(111):(\bar{1}11) = 65° 35{\cdot}3'$
$(112):(\bar{1}12) = 42° 26$
$(111):(112) = 19 \ 12{\cdot}6$ «.

Überraschend ist, dass die Base, welche sich aus verdünntem Holzgeist, wie gezeigt wurde, mit Krystallalkohol ausscheidet, aus absolutem Methylalkohol in schönen, ziemlich grossen, anscheinend rhombischen Krystallen von ganz anderem Habitus erhalten wird, welche, in dem beschriebenen Apparate behandelt, keine Spur eines Silberniederschlages erzeugten und auch bei 105° keinen Gewichtsverlust erlitten.

Tetrahydropapaverinnitrosamin.

Eine wässerige Lösung von salzsaurem Tetrahydropapaverin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Kaliumnitrit in kalter wässeriger Lösung versetzt; es scheidet sich ein weisser oder ganz schwach gelblich gefärbter Niederschlag aus, der manchmal unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation wahrnehmen lässt. In diesem Falle sintert die Substanz, die bei 100° einen Wasserverlust[1] zeigt, bei circa 95°, wird dann durchsichtig harzig und ist bei 120° geschmolzen. Zuweilen — und ich glaube beobachtet zu haben, dass es geschieht, wenn verdünntere Lösungen angewendet werden — ist der Niederschlag, wenigstens theilweise, krystallinisch; der Schmelzpunkt liegt höher, wenn auch nicht so hoch als jener der reinen Substanz.

Übergiesst man die lufttrockene Substanz mit wenig Alkohol, so wird sie zu einer weichen, fadenziehenden Masse, die aber, besonders wenn sie mit dem Glasstabe verrührt wird, sehr rasch zu einem krystallinischen Magma erstarrt. Aus Weingeist erhält man den neuen Körper, der nach der Analyse Tetrahydropapaverinnitrosamin ist, in schön ausgebildeten, hell bernsteingelben, spitzen, glänzenden Pyramiden, welche bei 180—182° schmelzen.

---

[1] Zwei Wasserbestimmungen bei Präparaten verschiedener Darstellungen ergaben einen Gewichtsverlust von $1{\cdot}77\%$, beziehungsweise $2{\cdot}79\%$; für $^1/_2$ Mol. Wasser berechnet sich $2{\cdot}36\%$.

Digitized by Google

I. 0·2379 *g* Substanz gaben 0·5589 *g* Kohlendioxyd und 0·1341 *g* Wasser.

II. 0·2301 *g* Substanz gaben bei $T = 23°$ und $B = 743$ *mm* 17 *cm*³ Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{20}H_{21}N_2O_5$
	I.	II.	
C	64·08	—	64·51
H	6·27	—	6·54
W	—	8·13	7·85

Herr Dr. R. Koechlin hat mich auch durch die Ausführung der krystallographischen Untersuchung des Tetrahydropapaverinnitrosamins zu Dank verpflichtet.

»Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 0·8582 : 1 : 1·0651$

$\beta = 72° 0·6'$

Auftretende Formen: $p = (241)$

$q = (\bar{2}41)$

Winkel: $(241) : (\bar{2}41) = 61° 24·7'$

$(\bar{2}41) : (24\bar{1}) = 60 \quad 41·5$

$(24\bar{1}) : (241) = 23 \quad 29·5$

$(241) : (\bar{2}4\bar{1}) = 72 \quad 4·8$ «.

Das Nitrosamin löst sich leicht in warmem Alkohol, auch in nicht zu stark verdünntem; es ist löslich in Aceton, Chloroform, Benzol, Essigäther; sehr schwer löslich in Äther, unlöslich in Petroleumäther. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich bei gelindem Erwärmen mit smaragdgrüner Farbe, bei höherer Temperatur wird die Lösung rothbraun, wie jene des Tetrahydropapaverins in concentrirter Schwefelsäure.

Fügt man zu einer Lösung des Nitrosamins in wässerigem Alkohol Salzsäure und lässt verdunsten, so krystallisirt unveränderte Substanz aus, nach dem Kochen der Lösung aber scheiden sich die leicht verwitternden Nadeln des salzsauren Tetrahydropapaverins aus, was an dem bitteren Geschmack und der Analyse des Chlorhydrates, sowie des Chloroplatinates erkannt wurde.

Digitized by Google

0·7790 *g* bei 100° getrockneter Substanz lieferten 0·2962 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{25}NO_4.HCl$
Cl	9·63	9·35

Das in kleinen, gelben Prismen anschiessende Chloroplatinat ergab den schon früher[1] constatirten Wassergehalt von 3 Molekülen.

0·4457 *g* des lufttrockenen Doppelsalzes verloren bei 125° 0·0224 *g* an Gewicht und lieferten 0·0773 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{20}H_{25}NO_4HCl)_2PtCl_4+3H_2O$
H_2O.....	5·02	4·72
Pt	16·45	16·94

Tetrahydropapaverolin.

Durch Kochen mit Jodwasserstoff entsteht aus Papaverin, wie ich zeigte,[2] in Folge der Abspaltung von vier Methylgruppen Papaverolinjodhydrat, aus welchem mit einiger Vorsicht die freie Base, das Papaverolin, abgeschieden werden kann; sie ist später auf meine Veranlassung von Kraus[3] eingehender untersucht worden.

Es schien mir von Interesse, auch das entsprechende Derivat des Tetrohydropapaverins darzustellen.

Tetrahydropapaverin wurde 4 Stunden mit Jodwasserstoffsäure (sp. Gew. = 1·27) unter Zusatz von etwas rothem Phosphor am aufsteigenden Kühler gekocht, die Lösung dann in eine Schale entleert und die Jodwasserstoffsäure am Wasserbade verdampft. Der krystallinische Rückstand wurde in kochendem Wasser gelöst, vom Phosphor filtrirt und erkalten

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 502.
[2] Monatshefte für Chemie, VI, 966.
[3] Monatshefte für Chemie, XI, 350.

Digitized by Google

gelassen. Es scheidet sich das Jodhydrat des Tetrahydropapaverolins in weissen, zarten, langen, strahlig angeordneten, seideglänzenden Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser analysirt wurden.

0·5553 *g* bei 105° getrockneter Substanz gaben 0·3060 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_4.JH$
JH.....	30·02	30·84

Die Trockenbestimmung zeigt, dass das Salz mit $1^1/_2$ Molekülen Krystallwasser krystallisirt.

0·5943 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0390 *g* an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_4.JH+1^1/_2H_2O$
H_2O.....	6·56	6·11

Durch Schütteln der wässerigen Lösung des Jodhydrates mit frisch gefälltem Chlorsilber wurde dasselbe in das Chlorhydrat umgewandelt, das beim Eindampfen der vom Jodsilber getrennten Lösung in ähnlicher Form ausgeschieden wird, wie das jodwasserstoffsaure Salz.

0·5533 *g* bei 105° getrockneten Salzes gaben 0·2404 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_4.ClH$
HCl.....	11·02	11·25

Das Salz krystallisirt, wie nachstehende Zahlen erweisen, mit 2 Molekülen Krystallwasser.

Digitized by Google

0·6162 *g* lufttrockene Substanz verloren bei 105° 0·0629 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO_3.ClH+2H_2O$
H_2O.....	10·21	10·01

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass das freie Tetrahydropapaverolin gegen Alkalien und Sauerstoff noch empfindlicher ist als die nicht hydrirte Base, wurde eine gewogene Menge des Chlorhydrates in luftfreiem Wasser gelöst und mit einer genau äquivalenten Menge Natriumbicarbonat, das in mit Kohlendioxyd gesättigtem kalten Wasser gelöst war, ausgefällt.

Obwohl die Operation in einer Kohlensäure-Atmosphäre ausgeführt worden ist, fiel die Base schwach violett gefärbt aus. Wiederholte Versuche gaben immer dasselbe Resultat. Der Niederschlag erscheint unter dem Mikroskope nicht krystallinisch und eine Analyse desselben, nach gründlichem Waschen mit kohlendioxydhältigem Wasser und Trocknen bei 102°, gab Zahlen, welche keinen Zweifel zuliessen, dass die Substanz Sauerstoff aufgenommen habe.

Obwohl es nicht ausgeschlossen ist, dass es bei Anwendung grösserer Substanzmengen gelingen konnte, den Körper rein zu erhalten, habe ich darauf verzichtet, kostbares Material auf dahinzielende Versuche zu verwenden.

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, so in Alkohol, Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther und Holzgeist; sie schwärzt sich bei 200° und schmilzt unter Zersetzung bei circa 255°.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes reducirt beim Kochen Fehling'sche Lösung und schon in der Kälte ammoniakalische Silberlösung; sie färbt sich auf Zusatz von Kalilauge oder Ammoniak violett, bei Zusatz grösserer Mengen roth bis braun. Natriumcarbonat erzeugt einen weissen, sofort hellviolett werdenden Niederschlag, der sich im Überschuss des

Digitized by Google

Fällungsmittels löst; beim Stehen färbt sich die Flüssigkeit von der Oberfläche aus graublau und trübt sich wieder.

Kaliumbichromat färbt missfärbig; Platinchlorid erzeugt keine Fällung, beim Erwärmen wird die Lösung dunkel.

Gegen Eisenchlorid verhält sich die Substanz wie Brenzcatechin; es entsteht die bekannte grüne Färbung, die auf Zusatz von Natriumcarbonat sich in eine violettrothe und dann in eine rothe verwandelt.

Digitized by Google

Über die Entzündlichkeit von dünnen Schichten explosiver Gasgemenge

(II. Mittheilung)

von

F. Emich.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 7 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. Juni 1898.)

Die vorliegende Mittheilung bildet die Fortsetzung einer im vorigen Jahre in diesen Berichten erschienenen Abhandlung,[1] worin gezeigt worden ist, wie die Dicke derjenigen Schichte eines Wasserstoff-Sauerstoffgemisches, in welcher sich die Entzündung eben noch fortpflanzen kann, von Druck, Temperatur und chemischer Zusammensetzung abhängt.

Um den Einfluss der letzteren genauer kennen zu lernen und, wenn möglich, allgemeine Gesichtspunkte für den Verlauf des Phänomens aufzufinden, wurde die Untersuchung auf andere Gasgemische, nämlich auf die von

Chlor und Wasserstoff,
Sumpfgas und Sauerstoff und
Kohlenoxyd und Sauerstoff

ausgedehnt.

Bezüglich der Einzelheiten der Versuche möge vorausgeschickt werden, dass im Wesentlichen die in der ersten Mittheilung beschriebenen, beziehungsweise analog gebaute

[1] Monatshefte für Chemie, *18*, 6, Sitzungsber. der kais. Akad., math.-naturw. Cl., 106, II. b.

Digitized by Google

Apparate zur Verwendung gelangten. Die Form der Explosionsröhre wurde nach und nach derart verändert, dass die zuletzt benützte einen Rauminhalt von nur wenigen Kubikcentimetern besass, was den Vortheil bietet, dass eine Zeit von 5—7 Minuten zur Verdrängung der Luft oder der Verbrennungsproducte vollkommen genügt, wenn der Strom der explosiven Gasmischung die seinerzeit angegebene Geschwindigkeit von 10—20 cm^3 per Minute besitzt.

Eine Vorstellung von der Gestalt, den Ausmessungen und der Anwendung der neuen Explosionsröhre wird man mit Hilfe der Abbildung (Fig. 1) leicht gewinnen, wenn ich bemerke, dass das Apparatchen ähnlich wie die Röhre MN^*[1] auf dem Mikroskopstativ XYZ^* befestigt war. α ist die fixe, β die verschiebbare der Wollaston'schen Elektroden (zwischen welchen der zündende Funke überspringt); letztere bewegt sich in der Stopfbüchse $\gamma\delta$, die mittelst der Schrauben ε und φ angezogen werden kann, erstere ist entweder in die Explosionsröhre eingeschmolzen oder mittelst Siegellacks darin befestigt. Die Hähne I und II sind natürlich während des Versuches geschlossen; Hahn II vertritt die bei den früheren (und theilweise auch bei den neuen) Versuchen verwendete Verschlussplatte K^*. Die später für die Entzündlichkeit des gewöhnlichen Knallgases anzugebenden, mit Hilfe dieser abgeänderten Explosionsröhre gefundenen Werthe zeigen, dass ihre Wirkungsweise, wie zu erwarten, mit der der früher angewandten übereinstimmt.

1. Mischungen von Chlor mit Wasserstoff.

Die Gemische von Chlor mit Wasserstoff wurden wie die von Wasserstoff mit Sauerstoff[2] in einem elektrolytischen Apparat (siehe die schematische Zeichnung Fig. 2) entwickelt. Als Elektrolyte dienten Salzsäure vom specifischen Gewicht 1·148—1·100[3] und zehnfach verdünnte Schwefelsäure. Dem

[1] Die mit * bezeichneten Buchstaben beziehen sich auf die Fig. 2, S. 9 der I. Mittheilung.

[2] S. 8 u. ff. der I. Mittheilung.

[3] Bunsen und Roscoe, Annalen der Physik und Chemie (1857), *176*, 43 ff.

Digitized by Google

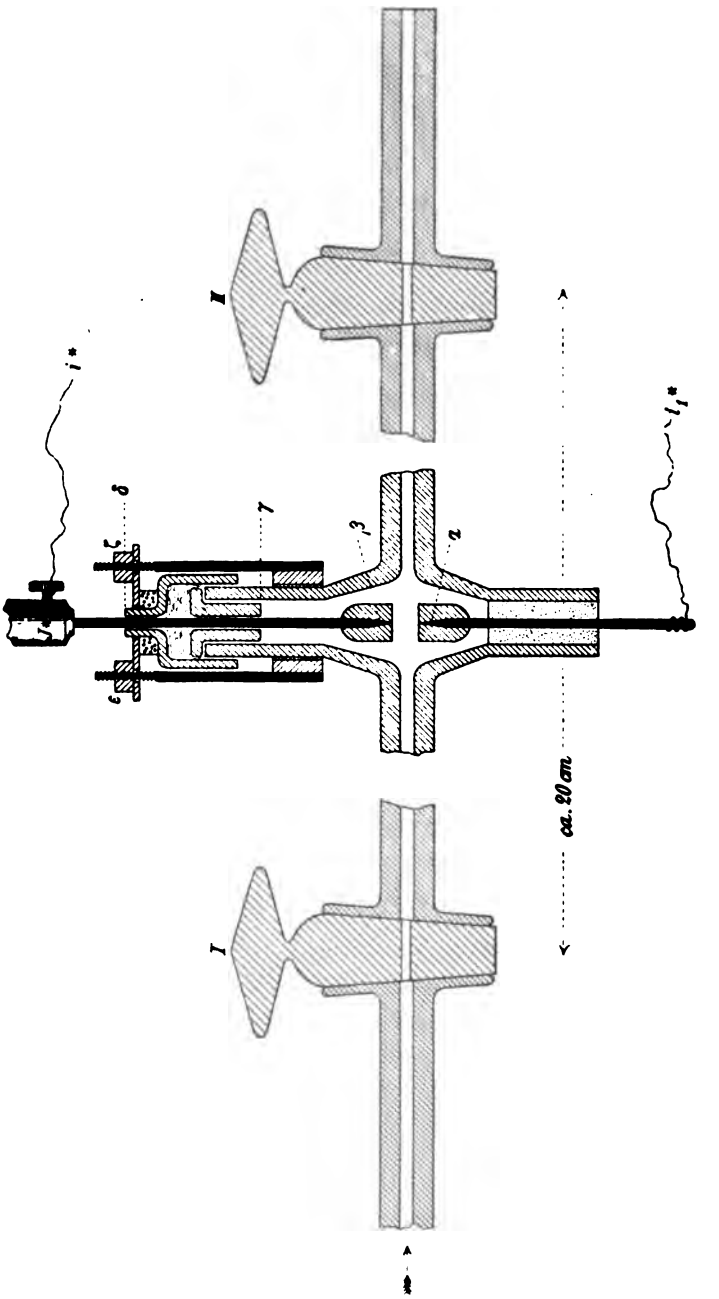


Fig. 1 (natürl. Grösse).

Digitized by Google

in der einen Zersetzungszelle *A* gebildeten Chlorknallgas wurde erforderlichenfalls Chlor (aus Salzsäure) oder Wasserstoff (aus verdünnter Schwefelsäure), die in einer zweiten Zelle *B* zur Entwicklung gelangten, beigemischt. Um die das Chlorknallgas liefernde Salzsäure des Apparates *A* mit dem Gas zu sättigen, bevor sie zur Verwendung gelangte, war dieser mittelst eines

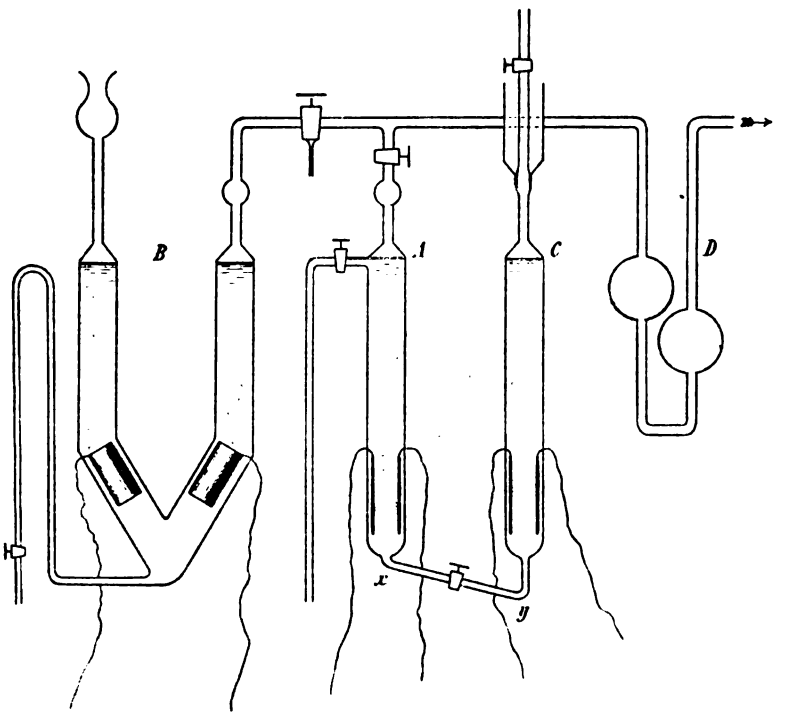


Fig. 2.

Hahnrohres *xy* mit einer dritten Zelle *C* verbunden, aus welcher das Gas unbenützt entwich. Dadurch war es möglich, den Chlorknallgasstrom fast continuirlich in Gang zu erhalten, denn sobald die Salzsäure in *A* ein specifisches Gewicht von weniger als 1·100 erreicht hatte (was man an dem Untersinken eines kleinen Schwimmers erkannte[1]), wurde sie in einfacher Weise

[1] Derlei Schwimmer leisten in vielen Fällen gute Dienste, z. B. bei der Prüfung von Exsiccatorsäure und dergleichen.

Digitized by Google

durch die mit dem Knallgas gesättigte Säure des Apparates *C* verdrängt und lieferte nun natürlich sofort ein richtig zusammengesetztes Chlorknallgas.

A und *C* fassten circa 50, *B* circa 100 cm^3.

Die Elektroden bestanden aus Platinrhodiumblech, 40% Rhodium enthaltend.[1] Der die Elektrolysen bewirkende Strom wurde (nach dem Vorschlage von Bunsen und Roscoe l. c.) niemals für längere Zeit unterbrochen.

Der ganze elektrolytische Apparat stand in einem grossen, mit Wasser gefüllten Becken, um die Temperaturschwankungen auf ein Minimum herabzusetzen. Dass das Tageslicht vollkommen, das künstliche (Schnittbrenner) so weit als möglich abgehalten wurde, versteht sich von selbst; ebenso, dass der Apparat frei von Kautschuk- und Siegellackverbindungen war. Glasschliffe und Stopfbüchse wurden theils mit syrupöser Phosphorsäure, theils mit Vaselin (das vorsichtshalber vorher andauernd mit Königswasser behandelt worden war) gedichtet; letzteres ist vorzuziehen.

Die Entwicklung des Chlors im Apparat *B* erfolgte (aus mir unbekannter Ursache) mitunter etwas stossweise. Um trotz dieser Erscheinung einen gleichmässig zusammengesetzten Gasstrom zu erhalten, mussten zwischen den elektrolytischen Zellen und der Explosionsröhre zwei Mischkugeln *D* von zusammen etwa 50 cm^3 Inhalt eingeschaltet werden, eine Einrichtung, die natürlich eine bedeutende Verlängerung der Dauer jeder Versuchsreihe zur Folge hatte.

Das Chlorknallgas wurde nicht getrocknet.

Der Gebrauch des Funkenmikrometers geschah nach der in der ersten Mittheilung angegebenen Weise; bei jedem Elektrodenabstand wurde ein Funke überspringen gelassen. Die parallelen Endflächen der Wollaston'schen Platinelektroden α und β (Fig. 1) besassen einen Durchmesser von 6·7 *mm*.

Zur Bestimmung der Zusammensetzung der Mischungen von Chlorknallgas mit Chlor oder mit Wasserstoff wurde die

---

[1] Diese Legierung hat auf meinen Vorschlag Herr Dr. O. Prelinger zur Elektrolyse chlorhältiger Lösungen angewendet und sie hat sich bei kurzer Versuchsdauer selbst in heissen Flüssigkeiten bewährt. M. f. Ch. 14, 355.

Digitized by Google

später zu beschreibende Gasbürette verwendet, die schon bei den Versuchen mit Wasserstoffknallgas gedient hatte,[1] indem man die Mengen von Chlorknallgas und Chlor, beziehungsweise Wasserstoff ermittelte, die sich in bestimmten Zeiten entwickelten.[2]

Erst nach mancherlei vergeblichen Wiederholungen ist es mir gelungen, bei dieser Versuchsreihe eine befriedigende Sicherheit in den Resultaten zu erzielen, trotzdem wurde z. B. die Entzündlichkeit des Chlorknallgases am Anfang und am Ende der Versuchsreihen ein wenig verschieden gefunden, ein Umstand, der, zunächst räthselhaft, seine Erklärung beim Auseinandernehmen des Apparates fand, als sich nämlich zeigte, dass die (aus rothem Einschmelzglas hergestellten) Überzüge der Wollaston'schen Elektroden (α und β, Fig. 1) derart angegriffen worden waren, dass die anfangs spiegelnden Flächen rauh und mit einer zarten Efflorescenz bedeckt erschienen.

Es sollen nur die Resultate einer einzigen (der letzten) Versuchsreihe angeführt werden. Sie sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die letzte Colonne gibt die Entfernung der Elektroden an, bei welcher die Explosion erfolgte. Eine Einheit ist, wie bei den früheren Versuchen, gleich dem hundertsten Theil der Ganghöhe meiner Mikrometerschraube, d. h. gleich $0{\cdot}003414$ *mm*. Die mit * bezeichneten Zahlen sind Durchschnittswerthe.

Zur Prüfung der Einstellung des Funkenmikrometers wurden zuerst einige Versuche mit gewöhnlichem Knallgas vorgenommen; die Entzündlichkeit ergab sich einem Elektrodenabstand von 65 Einheiten entsprechend.

---

[1] Siehe z. B. S. 19 der I. Mittheilung.

[2] Ich hätte dasselbe Ziel natürlich auch durch Messung der Intensität der die Elektrolysen bewirkenden Ströme erreichen können, musste aber äusserer Gründe halber von diesem bequemeren Verfahren Abstand nehmen.

Digitized by Google

Tabelle I.

Chlorknallgas+Chlor			Chlorknallgas+Wasserstoff		
Volumverhältniss		Elektrodenabstand	Volumverhältniss		Elektrodenabstand
Wasserstoff	Chlor		Wasserstoff	Chlor	
17·7	82·3	113	50·0	50·0	87*[1]
21·0	79·0	93*	54·0	46·0	102*
25·7	74·3	72*	56·1	43·9	109*
31·5	68·5	65*	59·9	40·1	135*
35·2	64·8	63*	63·3	36·6	168*
40·1	59·9	66	69·2	30·8	195
43·3	56 7	70*	74·8	25·2	305*
44·6	55·4	73*			
50 0	50·0	87*[1]			

Trägt man die Zusammensetzung der Mischung wie beim Wasserstoffknallgas (S. 21 der I. Mittheilung) auf der Abscissen- die Elektrodenentfernung auf der Ordinatenaxe auf, so ergibt sich die folgende Curve.

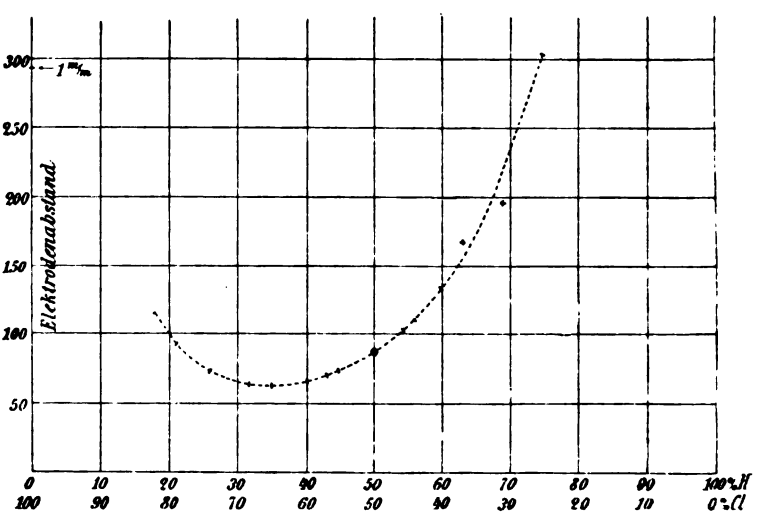


Fig. 3.

[1] Mittel aus 86, 85, 84, 87, 89, 89.

Digitized by Google

Wir sehen, dass die grösste Entzündlichkeit (kleinste Elektrodendistanz) nicht dem vollkommen verbrennenden Chlorknallgas, sondern einem Gemenge von ziemlich genau einem Volumen Wasserstoff mit zwei Volumen Chlor zukommt. Es bestehen also ganz analoge Verhältnisse wie beim gewöhnlichen Knallgas: die grösste Entzündlichkeit besitzt diejenige Mischung, bei welcher nur halb so viel Wasserstoff vorhanden ist, als zur vollständigen Verbrennung erforderlich wäre.

Da beim Chlorknallgas die intermediäre Bildung anderer Verbrennungsproducte (ausser Chlorwasserstoff) ausgeschlossen erscheint, so ist die seinerzeit[1] vermuthungsweise aufgestellte Hypothese, welche die Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd als primäres Verbrennungsproduct annimmt, nicht stichhältig. Ebenso muss die zweite, dort mit Vorbehalt erwähnte Theorie verlassen werden, weil beim Chlorknallgas das Maximum der Entzündlichkeit nicht derjenigen Mischung zukommt, in welcher die Chlor- und die Wasserstofftheilchen am häufigsten zusammenstossen.

Ausser den obigen Experimenten wurde noch eine kleine Versuchsreihe mit Chlorknallgas von verschiedenem Druck ausgeführt. Sie lehrt, dass die beim Wasserstoffknallgas aufgefundene annähernde Proportionalität zwischen Gasdruck und Entzündlichkeit dünner Schichten auch beim Chlorknallgas besteht und daher überhaupt allgemein gelten dürfte.

Tabelle II.

Druck (Cm. Hg.)	74	53	42	37	24
Elektrodenabstand	89	120	150	180	280
Product	6586	6360	6300	6860	6720

Im Anhange möge eine kurze Beschreibung des Apparates gestattet sein, welcher zur Bestimmung der Geschwindigkeiten der Gasströme Verwendung gefunden hat.

[1] S. 22 der I. Mittheilung.

Digitized by Google

Eine am oberen Ende verschliessbare, in Zehntel getheilte 50 cm^3-Pipette *AB* (Fig. 4) ist durch ein seitlich angesetztes Röhrchen mit einer etwas weiteren Röhre *CD* verbunden, welche selbst vermittelst des Rohres *DE* mit den Hähnen *G* und *F*[1] communicirt. *H* stellt eine Niveaukugel, *I* ein Wassermanometer vor. Die Pipette und das »Zwischenrohr« *CD* befinden sich in einem (eventuell mit Thermometern versehenen) Wassermantel *KL*, der mittelst zweier Retortenklemmen *M* und *N* von einem soliden Stativ *OPQ* getragen wird. Die Niveaukugel *H* ist beim Beginne des Versuches auf einem Röhrenträger *R* in solcher Höhe aufgehängt, dass der Wasserspiegel in *AB* (bei ganz oder theilweise geöffneten Hähnen *S* und *T*) auf »Null» steht. Sie lässt sich mit Hilfe der Schraube *x* genau einstellen. Ein zweiter (in der Figur weggelassener) Röhrenträger *R'* befinde sich vorläufig an einem beliebigen, zwischen *R* und *N* gelegenen Punkte der Säule *PQ*.

Soll die Geschwindigkeit eines Gasstromes ermittelt werden, so lässt man ihn zuerst im Sinne des Pfeiles durch *F* ein- und durch *G* austreten. Ferner schliesst man etwa *T* ganz und *S* so weit, dass bei mässig gesenkter Niveaukugel das Fallen des Flüssigkeitsspiegels in der Pipette annähernd entsprechend der Geschwindigkeit des Gasstromes stattfindet. (Die erforderliche Stellung des Hahnes *S* ergibt sich durch einen Vorversuch.) Der Hahn *A* ist natürlich geschlossen.

In dem Augenblick, in welchem der Secundenzeiger der am Apparat aufgehängten Taschenuhr einen bestimmten Theilstrich passirt,[2] wird *G* geschlossen, gleichzeitig die Kugel *H* aus *R* ausgehängt und bei fortwährender Beobachtung des Manometers derart gesenkt, dass in diesem die Wasserspiegel möglichst gleich hoch stehen. Bei einiger Übung wird man es leicht dahin bringen, dass nur sehr unbedeutende Druckschwankungen und die auch fast nur in den ersten Secunden eintreten.

Nach zwei bis fünf Minuten — je nach der Geschwindigkeit des Stromes — wird der Hahn *F* im geeigneten Augenblick derart gedreht, dass der Gasstrom bei *a* austritt. Nun hängt man die Niveaukugel auf den zweiten (nicht gezeichneten) Röhrenträger *R'*, der rasch auf die erforderliche Höhe eingestellt wird und liest Volumen, eventuell auch Temperatur und Barometerstand ab.

Der in den Apparat eintretende Gasstrom gelangt in das Zwischenrohr *CD* und verdrängt aus demselben ein gleiches Luftvolumen, man kann also auch Gase anwenden, welche vom Wasser absorbirt werden, denn ein störender Übertritt von Gas aus dem Zwischenrohr in die Pipette findet während der kurzen Zeit eines Versuches nicht statt. Sollte man es mit einem absorbirbaren Gas zu thun haben, welches leichter als Luft wäre, so müsste der Apparat mit Wasserstoff gefüllt werden. Bei absorbirbaren Gasen wird die Bürette nach jedem Versuch mit Luft (beziehungsweise Wasserstoff) ausgespült. Zu diesem Behufe

---

[1] Die Griffe dieser Hähne sind in Wirklichkeit vorne, d. h. dem Experimentator zugewendet.

[2] Die Exactheit der Manipulation wird durch Secundenzählen sehr gefördert.

Digitized by Google

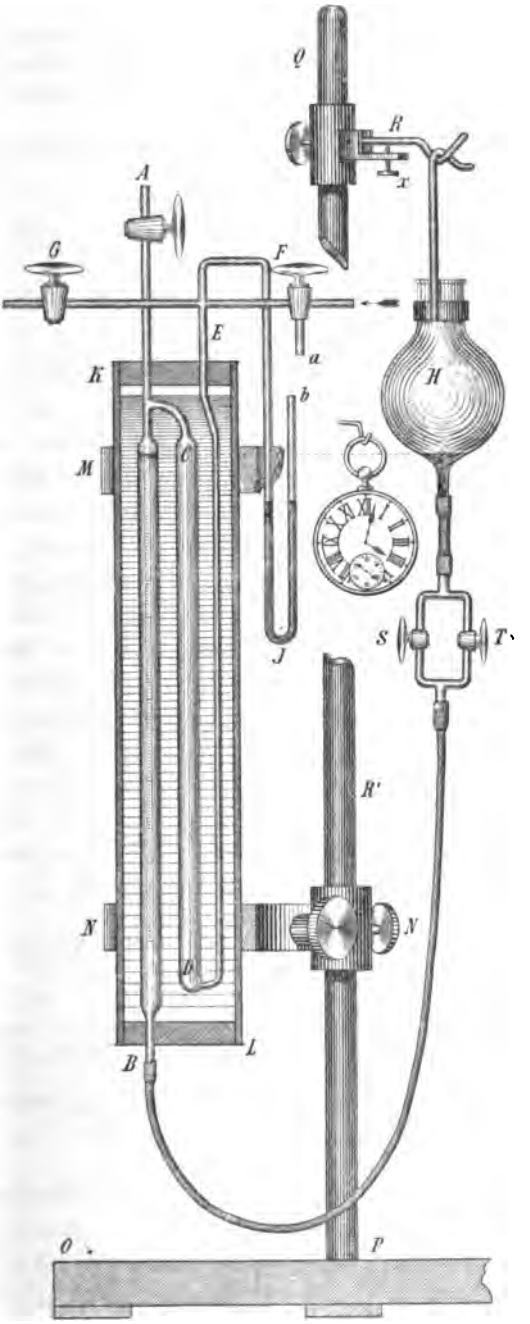


Fig. 4.

Digitized by Google

wird die Mündung *b* des Manometers mit einem Stöpselchen verschlossen, ferner etwa *G* zugedreht, während *A*, *F* und *T* offen sind. Man verbindet noch die neben dem Pfeil gezeichnete Rohrmündung mit der Pumpe (oder dem Wasserstoffentwickler) und bewegt die Niveaukugel drei- bis viermal auf und ab.

2. Mischungen von Sumpfgas mit Sauerstoff.

Die zur Verwendung kommenden Gase wurden in Flaschen von etwa 15 *l* Inhalt, welche nach Art einer Waschflasche mit Röhren adjustirt und mit ausgekochtem ätznatronhältigen Wasser gefüllt worden waren, gesammelt und aufbewahrt. Sie befanden sich fortwährend unter Druck, denn die bis zum Boden führenden Röhren mündeten in höher gelegene Wasserbäder. Das daselbst befindliche Wasser wurde auf constantem Niveau erhalten und unausgesetzt zum Sieden erhitzt. Bei einer Entnahme von Gas aus den Flaschen trat also nur ausgekochtes Wasser in dieselben. Um den Druck in den Behältern reguliren, respective constant halten zu können, waren die Wasserbäder nebst den zur Heizung dienenden Brennern an hohen Stativen vertical verschiebbar (durch Schnur, Rolle und Gegengewicht ausbalancirt) angebracht. Ein an den Wasserbädern befestigter Zeiger bewegte sich längs einer Millimeterscala, und auch an den Flaschen war eine solche angebracht.

Der Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumchlorat im Kupferrohr bereitet.

Analysen im grossen Hempel'schen Apparat.

a) Unmittelbar nach der Darstellung:

Anfangsdruck	167·7 *mm*,	Temperatur	15·4°
Nach Zulassung von H	673·8	»	15·4
Nach der Explosion	171·7	»	15·4

Resultat ..... 99·76% Sauerstoff.

b) Nach dreiwöchentlicher Aufbewahrung und Verbrauch eines Theiles:

Anfangsdruck	150·7 *mm*,	Temperatur	15·3°
Nach Zulassung von H	655·6	»	15·3
Nach der Explosion	205·0	»	15·3

Resultat ..... 99·66% Sauerstoff.

Digitized by Google

Das Sumpfgas wurde nach der schönen Methode von Gladstone und Tribe,[1] d. h. durch Einwirkung von alkoholischem Jodmethyl auf das Kupferzinkpaar dargestellt, nachdem sich andere Methoden[2] als unbrauchbar erwiesen hatten.

Analysen:

	I.		II.	
		Temp.		Temp.
Anfangsdruck	62·2 *mm*	18·3°	60·5 *mm*	18·3°
Nach Zulassung von O	720·7	18·3	652·8	18·3
Nach der Explosion..	596·8	18·3	532·25	18·3
Nach Absorption des CO_2	535·1	18·3	471·9	18·3

Sumpfgas in Percenten:

	I.	II.
a) Aus der Contraction	99·8%	99·6%
b) Aus dem CO_2-Volumen ...	99·2	99·7

Aus den Behältern gelangten die Gase durch 1—2 *mm* weite, mittelst kurzer, dickwandiger Schläuche verbundene Glasröhren zunächst in kleine Chlorcalciumapparate, dann durch die die Geschwindigkeit des Stromes regulirenden »Capillarventile«[3] in ein T-Rohr, in welchem die Mischung des Methans mit dem Sauerstoff erfolgte, endlich in die Explosionsröhre.

Um die Zusammensetzung der Mischung kennen zu lernen, wurde eine Probe davon jedesmal im Hempel'schen Apparat analysirt; indem man dabei Contraction und Kohlensäurevolumen mass, ergab sich eine fortwährende Controle der Reinheit des Sumpfgases.

Um die Proben in einfacher und vollkommen sicherer Art in den gasanalytischen Apparat überzuführen, verband ich während der Füllung der Explosionsröhre den Hahn II (Fig. 1)

---

[1] Journ. of the chem. Soc.; *45*, 154.

[2] Nämlich Erhitzen von Natriumacetat mit Baryt, von Kaliumacetat mit Ätzkali, Reinigung durch Leiten über erhitztes Kupferoxyd u. s. w.

[3] Fig. 4, S. 18 der I. Mittheilung.

Digitized by Google

mit einer circa 7 *mm* weiten und circa 30 *cm* langen Schondorff'schen Röhre,[1] aus welcher das Gasgemisch später durch eine mittelst Glasschliffes aufsetzbare, ⊓-förmig gebogene und anfangs mit Quecksilber gefüllte Capillare bequem in die Messkugel gedrückt werden konnte.

Die Bestimmung der Entzündlichkeit geschah wie beim Chlorknallgas. Die Endflächen der Wollaston'schen Elektroden hatten einen Durchmesser von 5·5 *mm*.

Zur Prüfung der Einstellung des Funkenmikrometers wurden ab und zu Versuche mit gewöhnlichem Knallgas eingeschaltet; sie ergaben als kürzeste Längen der zündenden Funken die Zahlen 63, 63, 62, 63, 63, 62.

Die Resultate der mit den Sumpfgas-Sauerstoffgemischen angestellten Versuche sind in der Tabelle III enthalten; noch möge bemerkt werden, dass die Explosionen bei den vollständig oder nahezu vollständig verbrennenden Gemischen sehr heftige waren, unter Anderem mussten die Glashähne I und II (Fig. 1) nach einer grösseren Anzahl von Versuchen stets ausgewechselt werden, weil die Stopfen Sprünge erhalten hatten; auch die Explosionsröhre ging schliesslich in Trümmer.

Tabelle III.

Volumverhältniss		Elektrodenabstand	Volumverhältniss		Elektrodenabstand
Methan	Sauerstoff		Methan	Sauerstoff	
11·0	89·0	175*	31·7	68·3	73
12·4	87·6	140	32·1	67·9	76
13·0	87·0	127	33·3	66·7	82
17·3	82·7	96	35·2	64·8	88
17·9	82·1	89	37·0	63 0	97
20·3	79·7	81	39·8	60·2	132*
22·7	77·3	73	44·3	55·7	230*
25·0	75·0	71	45 2	54·8	240*
26·7	73·3	71	48·8	51·2	430*

[1] Zeitschrift für das Berg-, Hütten- und Salinenwesen im Preussischen Staate, *35*, S. 59 (1887). Das Citat verdanke ich meinem Freunde Prof. R. Jeller an der Bergakademie Leoben.

Digitized by Google

Die mit * bezeichneten Zahlen stammen von einer Versuchsreihe, bei welcher die Zusammensetzung der explosiven Mischung durch Bestimmung der Geschwindigkeiten der Einzelströme (ähnlich wie beim Chlorknallgas) ermittelt wurde.

Zur besseren Übersicht sind die in der Tabelle enthaltenen Daten zur Construction einer Curve verwendet worden; sie ist durch folgende Zeichnung wiedergegeben:

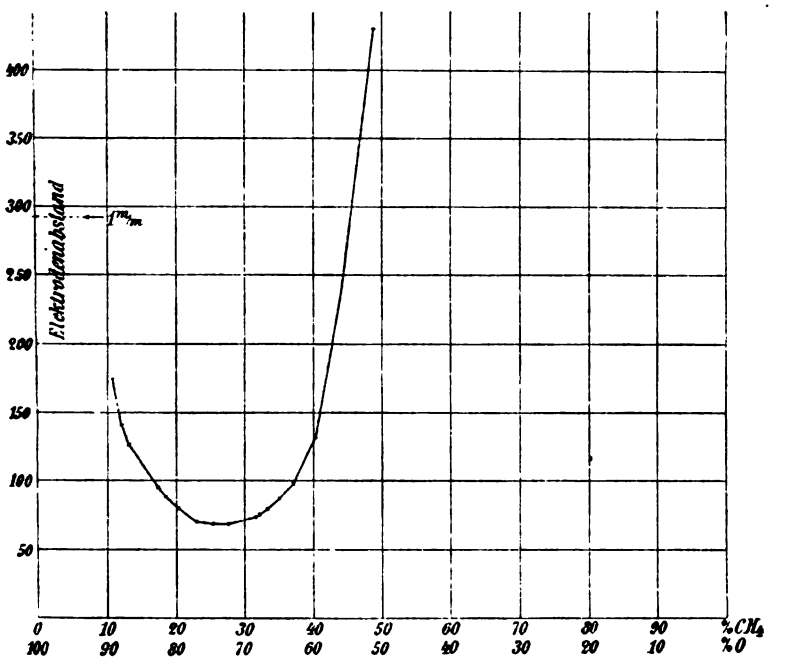


Fig. 5.

Also auch bei den Mischungen von Sumpfgas mit Sauerstoff kommt das Maximum der Entzündlichkeit nicht dem Knallgase (der vollkommen verbrennenden Mischung, welche bekanntlich auf ein Raumtheil Methan zwei Raumtheile Sauerstoff enthält) zu, sondern einem Gemenge von etwa einem Volumen Sumpfgas mit drei Volumen Sauerstoff. Wir kommen auf dieses Verhältniss noch zurück.

In Bezug auf die Sumpfgas-Luft-Mischungen kann man daraus Folgendes ableiten: Da sich — wie beim gewöhnlichen Knallgas gezeigt worden ist — durch Verdünnung mit indifferenten Gasen die Entzündlichkeit in ähnlicher Weise verringert

Digitized by Google

wie durch Druckverminderung, so kommt jenem Gemisch von Methan mit Luft die grösste Entzündlichkeit zu, in welchem die Bestandtheile im Verhältnisse von circa 1:15 gemengt sind.

3. Mischungen von Kohlenoxyd mit Sauerstoff.

Die Versuche wurden in derselben Weise und mit denselben Elektroden wie die im vorigen Absatz beschriebenen ausgeführt.

Das Kohlenoxyd wurde durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit der zehnfachen Menge concentrirter Schwefelsäure dargestellt und in den früher beschriebenen Gasbehältern über natronhältigem Wasser aufbewahrt. Um es möglichst luftfrei zu gewinnen, wurde der Entwicklungskolben zuerst mit Kohlensäure gefüllt, welche man bei dem darauffolgenden Erhitzen natürlich zuerst entweichen liess. Bezüglich der Reinheit des Gases ist zu bemerken, dass es von einer salzsauren Kupferchlorürlösung bis auf etwa 1% absorbirt wurde, und dass die bei der gasanalytischen Verbrennung gebildete Kohlensäure auf einen Gehalt von 99·3% CO schliessen liess.

Die ersten, mit chlorcalciumtrockenen Gasen angestellten Entzündungsversuche ergaben recht unbefriedigende Resultate, da die kleinste Länge der zündenden Funken bei scheinbar gleichen Bedingungen oft sehr verschieden ausfiel. Insbesondere erschien eine Gasprobe auffallend leicht entzündlich, wenn — was von Zeit zu Zeit der Controle halber geschah — gewöhnliches Knallgas vor der Prüfung des Kohlenoxyd-Sauerstoffgemisches im Apparat verbrannt worden war. Dies führte zur Vermuthung, dass die Entzündlichkeit dünner Schichten dieses Gemenges in hohem Grade vom Feuchtigkeitsgehalt abhängig sein könnte. Als in Folge dessen die weiteren Versuche mit Gasen angestellt wurden, die mit Wasserdampf fast[1] gesättigt waren, erhielt man sofort zufriedenstellende Werthe. Sie sind in der folgenden Tabelle und Curve enthalten. Mittelzahlen sind mit * bezeichnet. Zimmertemperatur 18°.

[1] Die Entzündlichkeit des mit Feuchtigkeit gesättigten Kohlenoxydknallgases ist aus der folgenden Versuchsreihe zu entnehmen.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Volumverhältniss		Elektrodenabstand	Volumverhältniss		Elektrodenabstand
Kohlenoxyd	Sauerstoff		Kohlenoxyd	Sauerstoff	
31·5	68·5	365*	67·0	33·0	192*
40·7	59·3	265*	67·5	32·5	190
46·8	53·2	210	74·0	26·0	200*
52·2	47·8	202*	78·6	21·4	225*
55·1	44·9	195*	83·9	16·1	270*
61·6	38·4	185*	86·8	13·2	310*

(Gewöhnliches Knallgas: 65, 64, 62, 63.)

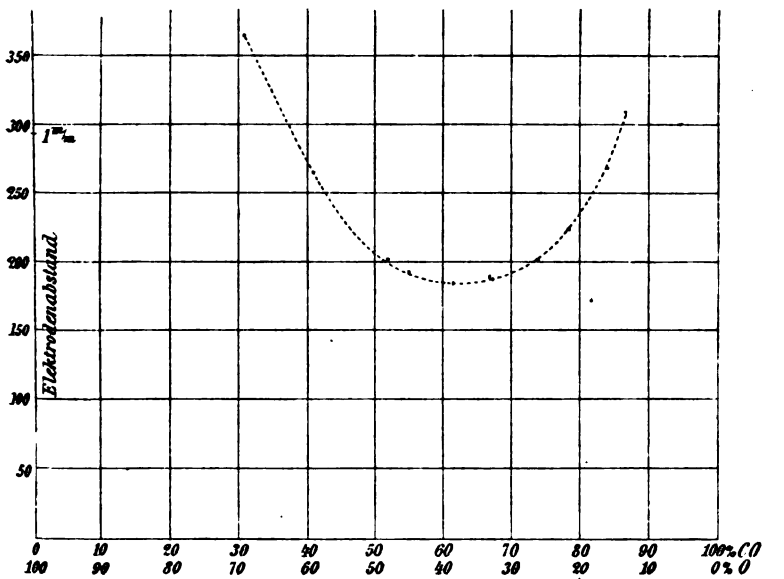


Fig. 6.

Aus diesen Daten ist zu ersehen, dass dem vollkommen verbrennenden Kohlenoxyd-Sauerstoffgemenge auch annähernd die grösste Entzündlichkeit zukommt.

Es besteht also zwischen diesem und den übrigen bisher untersuchten explosiven Mischungen ein bemerkenswerther Unterschied.

Digitized by Google

Ich habe mir ferner die Aufgabe gestellt, den Einfluss quantitativ zu bestimmen, welchen der Feuchtigkeitsgehalt auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Kohlenoxydknallgas ausübt und zu diesem Zweck eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei welcher die Entzündlichkeit eines und desselben Kolenoxyd-Sauerstoffgemisches bei steigendem, bekanntem Wassergehalt ermittelt wurde.

Die Versuchsanordnung war die folgende:

In einem der bereits beschriebenen Gasbehälter wurden über ausgekochtem natronhältigen Wasser circa zwei Raumtheile Kohlenoxyd mit einem Raumtheil Sauerstoff gemengt.

Die Analyse ergab einen Gehalt von 69·4, beziehungsweise 69·5% Kohlenoxyd.

Aus dem Gasbehälter gelangte der Strom dieser Mischung in ein T-Rohr, woselbst er sich in zwei Theile theilte: *a)* Der eine Strom passirte eine Schichte von Porzellanschrot, welches in einer 30 *cm* langen und 12 *mm* weiten Röhre enthalten und vollständig mit concentrirter Schwefelsäure benetzt war, und gelangte hierauf durch ein Capillarventil und einen gewöhnlichen Glashahn in ein T-Rohr *R*, in welchem die Vereinigung mit dem Strom *b* erfolgte. Nach seiner Trocknung kam das Gas nicht mehr mit Kautschuk in Berührung. *b)* Der zweite Gasstrom passirte eine mit feuchtem Porzellanschrot gefüllte U-Röhre, welche sich in einem Wasserbad *W* von bekannter Temperatur befand, ferner ein Capillarventil, einen Glashahn und mündete schliesslich in das T-Rohr *R*. Dieses war mittelst Glasschliffes und Kundt'scher Schleife[1] mit der Explosionsröhre verbunden.

Indem ich mittelst dieser Einrichtung einen sehr gut getrockneten und einen bei bekannter Temperatur mit Feuchtigkeit gesättigten Gasstrom mischte, liess sich der Feuchtigkeitsgehalt der explosiven Mischung durch Veränderung der Stromgeschwindigkeiten in beliebiger Weise abstufen.

Die Geschwindigkeiten wurden mit Hilfe des Apparates Fig. 4 ermittelt. Die Tension des Wasserdampfes wurde bei den im Wasserbad *W* zur Anwendung gelangenden Temperaturen

[1] Shenstone-Ebert, Glasblasen, S. 57.

Digitized by Google

von 0° und circa 20° gleich der im Stickstoff gefundenen angenommen.[1]

Die Resultate der Versuche sind aus der folgenden Übersicht und graphischen Darstellung zu entnehmen.

Auf einen Umstand möge noch aufmerksam gemacht werden. Bei diesen Experimenten ist ein sorgfältiges Einhalten der einmal gewählten Versuchsbedingungen erforderlich. Während nämlich bei den bisherigen Versuchen die grössere oder geringere Stärke des zündenden Funkens sich als unwesentlich herausgestellt hatte, wie sie durch Einschaltung verschiedener Widerstände in den Primärkreis des Inductoriums herbeigeführt wird, musste jetzt immer dieselbe Stromstärke angewendet werden. So konnte das schwefelsäuretrockene Kohlenoxydknallgas z. B. durch zwölf Funken bei einem Elektrodenabstand von 1000 Einheiten ($=3\cdot4$ *mm*) nicht entzündet werden, so lange zwei Ohm vorgeschaltet waren, während der erste Funke zündete, wenn der Widerstand ein Ohm betrug (Versuch *).

Tabelle V.

Geschwindigkeit (cm^3 in 1 Minute) des trockenen Stromes	Geschwindigkeit (cm^3 in 1 Minute) des feuchten Stromes	Temperatur des Wasserbades W (Grad Celsius)	Barometerstand (*mm*)	Dampftension im gemischten Strome (*mm*)	Feuchtigkeit in Volumpromille	Elektrodenabstand
circa 20	—		735	0	0	*
34·5	1·5	0	735	0·18	0·24	740, 740
20·1	1·97	0	735	0·39	0·53	550, 550
19·6	5·07	0	735	0·91	1·23	410, 400, 410
17·95	1·63	20·0	735	1·47	2·00	380, 390, 400
19·1	5·9	20·0	735	4·01	5·4	260, 260
19·1	7·85	20·0	735	5·02	6·8	240, 240
19·05	12·5	19·8	730	6·66	9·1	230, 220, 225
8·2	12·25	19·9	730	10·11	13·9	200, 200
2·25	12·4	20·0	730	14·38	19·7	185, 180, 180
—	12·4	20·0	730	17·00	23 3	175, 170, 165, 167, 165
(Gewöhnliches Knallgas			730	0	0	63, 63)

[1] Siehe z. B. die Tabelle in Gmelin-Kraut's Handbuch, I, 1, 583.

Digitized by Google

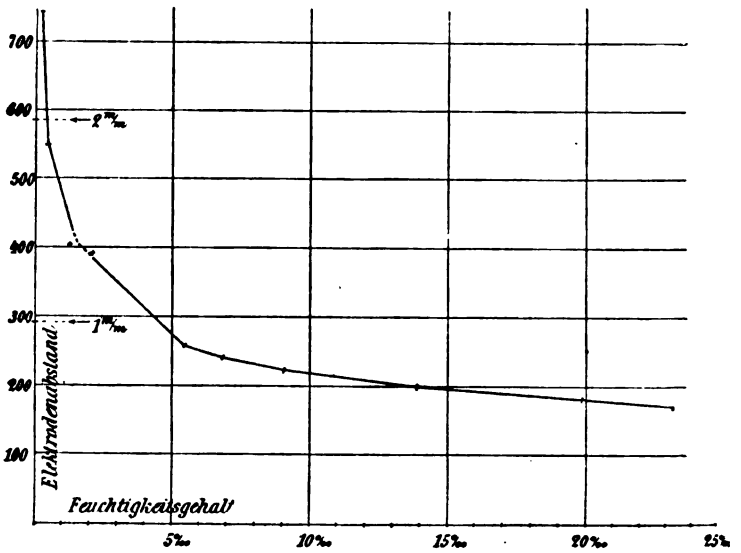


Fig. 7.

Tabelle und Curve zeigen, dass kleine Feuchtigkeitsmengen von bedeutendem Einfluss auf die Entzündlichkeit dünner Schichten von Kohlenoxydknallgas sind. Wenn der Wassergehalt von $0 \cdot 25\,^0/_{00}$ auf $5\,^0/_{00}$ steigt, so nimmt die Entzündlichkeit von $^1/_{740}$ auf $^1/_{280}$, d. i. fast um das Dreifache zu, während eine Vergrösserung des ersteren von $5\,^0/_{00}$ auf $25\,^0/_{00}$ nur ein Ansteigen der letzteren von $^1/_{280}$ auf circa $^1/_{150}$ zur Folge hat.

Die Resultate dieser Versuchsreihe haben den Gedanken nahegelegt, dass auch sorgfältig getrocknetes Wasserstoffknallgas gegenüber dem gewöhnlichen eine verminderte Entzündlichkeit in dünner Schichte zeigen könnte. Beiläufig bemerkt wurden die bezüglichen Versuche derart angestellt, dass die mit Phosphorpentoxyd getrocknete Gasprobe stets nur der Wirkung eines einzigen Funkens ausgesetzt wurde. Ein Unterschied zwischen dem Verhalten des sorgfältig getrockneten Gases gegenüber dem gewöhnlichen war aber nicht zu entdecken.

Wenn man das Bisherige überblickt, so ergibt sich als wichtigstes Resultat, dass dasjenige Gemisch zweier

Digitized by Google

Gase, welches in dünnster Schichte entzündlich ist, im Allgemeinen eine wesentlich andere Zusammensetzung besitzt als das betreffende (vollkommen verbrennende) Knallgas, nur beim Kohlenoxyd ist die Zusammensetzung der beiden Gemenge ganz oder nahezu dieselbe. Die folgende Übersicht soll dies besonders veranschaulichen.

Colonne I enthält das Volumverhältniss des Knallgases.

Colonne II das der in dünnster Schichte verbrennenden, d. h. am leichtesten entzündlichen Mischung.

Tabelle VI.

Gasgemisch	I	II[1]
A. Wasserstoff + Sauerstoff	2 : 1	1 : 1
B. Wasserstoff + Chlor.....	1 : 1	1 : 2
C. Methan + Sauerstoff.....	1 : 2	1 : 3
D. Kohlenoxyd + Sauerstoff	2 : 1	2 : 1

Will man die für die Zusammensetzung der dünnsten entzündlichen Schichten gefundenen Volumverhältnisse zur Aufstellung von Reactionsschemen verwenden, so ergeben sich etwa die folgenden:

A. $\begin{matrix} H_2+O-O \\ H_2+O-O \end{matrix} = 2H_2O+O_2$

B. $\begin{matrix} H & Cl-Cl \\ | & + \\ H & Cl-Cl \end{matrix} = 2HCl+Cl_2$

[1] Die Frage, ob diese Verhältnisse wirklich rational sind, kann gegenwärtig nicht mit Sicherheit beantwortet werden.

Digitized by Google

$$C.\quad O_2+CH_4+\begin{matrix}O-O\\ O-O\end{matrix}=CO_2+2H_2O+O_2.$$

$$D.\quad CO+O-O+CO=2CO_2.$$

Die Gleichungen *A* und *B* geben der (bekannten) Vorstellung Ausdruck, dass wir uns den Zusammenhang der Atome im Wasserstoffmolekül fester denken als im Sauerstoff- oder gar im Chlormolekül.

Das Schema *A* stellt zugleich den einfachsten Fall der Sauerstoffentwicklung bei einem Reductionsprocess dar.

Die unter *A*, *C* und *D* in Tabelle VI angeführten Zahlen deuten darauf hin, dass man die Zusammensetzung der dünnsten entzündlichen Schichte der Sauerstoffmischung einer Verbindung aus den bezüglichen Verhältnissen der Bestandtheile allgemein in einfachster Weise berechnen kann. Wenn man nämlich die, wie ich glaube, unbedenkliche Annahme macht, dass sich der Kohlenstoffdampf analog dem Kohlenoxyd verhalten würde, so ergibt sich eine schöne Übereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch.

Es erfordern in dünnster entzündlicher Schichte:

1 Volumen Kohlenstoffdampf .....2 Volumen Sauerstoff
4 » Wasserstoff.....4 » »

also 2 Volumen Methan .....6 Volumen Sauerstoff.

d. h. wir kommen auf das experimentell gefundene Verhältniss von 1:3.

Zur besseren Übersicht sind zuletzt noch die kürzesten Längen der zündenden Funken (oder die Dicken der dünnsten entzündlichen Schichten) für die wichtigsten der untersuchten Gemische zusammengestellt:

Colonne I *a* gibt die besagte Länge für das Knallgas in Hundertsteln der Ganghöhe meiner Mikrometerschraube (bisherige Einheit), I *b* dieselbe Grösse in Millimetern an; II *a* und II *b* enthalten die entsprechenden Daten für die leichtest entzündliche Mischung. Die Zahlen gelten für einen Barometerstand von circa 730 *mm* und eine Temperatur von 20° C.

Digitized by Google

Tabelle VII.

Gasgemisch	I *a*	I *b*	II *a*	II *b*
A. Wasserstoff + Sauerstoff	65	0·22	48	0·16
B. Wasserstoff + Chlor	87	0·30	63	0·22
C. Sumpfgas + Sauerstoff	82	0·28	71	0·24
D. Kohlenoxyd + Sauerstoff (feucht)	170	0·58	170	0·58

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Digitized by Google

XIX. SITZUNG VOM 14. JULI 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte: Bd. 107, Abth. I, Heft V (Mai 1898). — Monatshefte für Chemie, Bd. 19, Heft V (Mai 1898).

Die Direction der Manora-Sternwarte in Lussinpiccolo dankt für die dieser Sternwarte zur Anschaffung eines Passagen-Instrumentes und zur Ergänzung ihrer Bibliothek bewilligte Subvention.

Das w. M. Herr Prof. F. Lippich überreicht eine im physikalischen Institute der k. k. deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Privatdocenten Dr. Josef Rit. v. Geitler, betitelt: »Notiz über complicirte Erreger Hertz'scher Schwingungen«.

Das w. M. Herr Prof. Zd. H. Skraup in Graz übersendet drei in seinem Institute durchgeführte Untersuchungen zur Aufnahme in die Sitzungsberichte.

1. »Über die Acetylirung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure«, von Zd. H. Skraup.
2. »Zur Kenntniss der dem Cinchonin isomeren Basen«, von V. Cordier v. Löwenhaupt.
3. »Über Derivate des Amidoorcins«, vom Privatdocenten Dr. Ferdinand Henrich.

Das c. M. Herr Prof. G. Goldschmiedt übersendet folgende drei Arbeiten aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag:

1. »Condensationen mit Phenylaceton« II., von Guido Goldschmiedt und Gustav Knöpfer.
2. »Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon«, von Arthur Hamburger.

Digitized by Google

3. »Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk«, von Hans Krczmař.

Herr Dr. Ludwig Mach, d. Z. in Jena, übermittelt ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift: »Versuche über hohe Temperatur«.

Das w. M. Herr Intendant Hofrath F. Steindachner überreicht eine Abhandlung: »Über einige neue Fischarten aus dem rothen Meere«.

Herr Hofrath Steindachner legt ferner eine Abhandlung des Herrn Dr. Th. Adensamer vor, betitelt: »Die Decapoden der fünf Tiefsee-Expeditionen im Mittelmeer«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht drei in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeiten:

1. »Die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes« (experimentelle Revision der Literatur), von Ad. Franke und L. Kohn.
2. »Zur Kenntniss des Strophantins«, I., von L. Kohn und V. Kulisch.
3. »Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich«, von Ad. Lieben.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht die folgenden drei Arbeiten:

1. »Über Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids«, von J. Herzig.
2. »Über einen neuen Tiegel ‚Der Rohrtiegel'«, von Dr. E. Murmann.
3. »Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid«, von Dr. E. Murmann.

Herr Prof. E. Zuckerkandl in Wien überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Zur Anatomie von *Chiromys madagascarensis*«.

Ferner überreicht Herr Prof. Zuckerkandl von Dr. Julius Tandler, Prosector der I. anatomischen Lehrkanzel der k. k.

Digitized by Google

Universität in Wien: »Zur vergleichenden Anatomie der Kopfarterien bei den *Mammalia*«.

Herr Dr. Carl Hillebrand, Privatdocent an der k. k. Universität zu Wien, überreicht eine Abhandlung: »Die Erscheinung 1892 des periodischen Kometen Winnecke«.

Herr Karl Linsbauer überreicht eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: »Beiträge zur vergleichenden Anatomie einiger tropischer Lycopodien«.

Schliesslich überreicht der prov. Secretär, Hofrath Prof. E. Mach, eine Abhandlung von Dr. Ludwig Mach: »Über einige Verbesserungen an Interferenzapparaten«.

Nachträglich übersandte das c. M. Herr Prof. H. Molisch eine Arbeit des Herrn Dr. Julius Stoklasa in Prag unter dem Titel: »Über die Verbreitung und biologische Bedeutung der Furfuroide im Boden«.

Digitized by Google

Über das Vorkommen einiger einfachster Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich

von

Ad. Lieben,

w. M. k. Akad.

Vor einiger Zeit habe ich eine Abhandlung[1] über Reduction von Kohlensäure durch nascirenden Wasserstoff veröffentlicht, die zu dem Ergebnisse führte, dass, wenn überhaupt Reduction statt hat, stets Ameisensäure als einziges Reductionsproduct erhalten wird. Wenn nun auch keineswegs daraus folgt, dass die Reduction in der grünen Pflanze zu demselben Product führen muss, besonders weil es nicht erwiesen ist, dass sie durch nascirenden Wasserstoff bewirkt wird, so schien es mir doch von Interesse, zu prüfen, ob in den grünen Pflanzen allgemein Ameisensäure enthalten ist. Denn wenn sie das erste Reductionsproduct der Kohlensäure wäre, so ist es doch wahrscheinlich, dass unbeschadet der weiteren Umsetzungen, die man in solchem Falle für sie anzunehmen hätte, kleine Mengen Ameisensäure in den Pflanzenblättern zu finden sein dürften.

Ich habe daher in den Jahren 1891—1894 parallel mit der angeführten Untersuchung über Reduction der Kohlensäure eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, in denen ich Wiesengras, sowie Blätter verschiedener Bäume (Kastanien, Ahorn, Schwarzpappel, Linden) mit dem ungefähr gleichen Gewicht angesäuerten Wassers (etwa 0·6% Schwefelsäure enthaltend) der Destillation unterwarf und die Destillate untersuchte. Die Destillation wurde in einer kupfernen, innen

[1] Monatshefte für Chemie, 1895, S. 211.

Digitized by Google

verzinnten Destillirblase durch Einleiten von gewaschenem Wasserdampf vorgenommen und zuletzt nach Abstellung des Dampfes noch über freiem Feuer fortgesetzt. Die mittelst Dampf und die mit freiem Feuer gewonnenen Destillate wurden meist vereint und zur Prüfung auf Säuren unter Zusatz von etwas Natriumbicarbonat zur Trockne gedampft. Doch wurde nicht verabsäumt, durch besondere Versuche festzustellen, dass die mit Dampf allein erhaltenen Destillate ganz dieselben Säuren enthielten wie die nach Schluss der Dampfdestillation mit Anwendung von freiem Feuer gewonnenen Destillate.

An diese Versuche wurde noch eine andere Reihe von Versuchen angeschlossen, die zur Gewinnung flüchtiger neutraler Producte führen sollte. Zu diesem Zwecke wurde die Destillirblase, welche die Blätter mit schwach angesäuertem Wasser enthielt, mit Lebel-Henninger'schen Aufsatzröhren versehen, die zu einem Kühler führten. Es wurde mit freiem Feuer der flüchtigste Theil abgetrieben und dann die Destillation zur Gewinnung der Säuren, nach Beseitigung der Dephlegmatoren, fortgesetzt.

Die zahlreichen von mir angestellten Versuche gaben stets das gleiche Resultat. Es wurde immer und ausnahmslos Ameisensäure, Essigsäure, sowie sehr kleine Mengen höherer Säuren (darunter wahrscheinlich Propionsäure) gefunden. Der Menge nach war Essigsäure relativ bei weitem vorwiegend, doch war die Gesammtmenge der erhaltenen Säuren stets sehr gering, z. B. 11 *g* Bariumsalz der flüchtigen Säuren aus 72 *kg* Gras.[1] In der That war die saure Reaction der unmittelbar aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillate so schwach, dass sie meist erst beim Hineinwerfen blauen Lakmuspapieres und einigem Abwarten sichtbar wurde. Neben den genannten löslichen Säuren wurden noch Spuren einer höheren, krystallinisch erstarrenden, doch leicht schmelzbaren, in Wasser unlöslichen oder schwerlöslichen, in Ammoniak,

[1] Die Ausbeuten, die bei verschiedenen Operationen erhalten wurden, waren nicht stark von einander verschieden, haben aber nur eine relative, für die eingehaltenen Versuchsbedingungen giltige, nicht eine absolute Bedeutung. Bei länger fortgesetzter Destillation hätte sich noch mehr flüchtige Säure gewinnen lassen.

Digitized by Google

sowie anderseits in Äther löslichen Säure beobachtet, die unlösliche Silber- und Bleisalze zu geben scheint. Ferner trat in Begleitung der in Wasser löslichen flüchtigen Fettsäuren noch eine Säure in offenbar sehr kleiner Menge auf, die zwar selbst farblos ist, aber gelbe Salze liefert. Auf ihre Gegenwart war nur aus der beim Neutralisiren der sehr verdünnten Säurelösung (z. B. mit Baryumcarbonat) auftretenden Gelbfärbung und dem Verschwinden dieser Färbung auf Schwefelsäurezusatz geschlossen worden. Die Gelbfärbung der Salzlösung konnte übrigens auch durch Digestion mit Thierkohle beseitigt werden. Es ist nicht ausgeschlossen, dass diese Säure mit der früher erwähnten unlöslichen festen Säure identisch ist.

Die oben erwähnten Versuche zur Prüfung auf neutrale flüchtige Producte, die eventuell neben den Säuren in den Destillaten enthalten sein könnten, führten zur Erkenntniss, dass Wiesengras oder Baumblätter, wenn sie rasch nach dem Abpflücken der Destillation unterworfen werden, Methylalkohol im Destillat liefern, dass sie hingegen neben Methylalkohol auch Äthylalkohol und meist letzteren in sehr vorwiegender Menge liefern, wenn sie vor dem Abdestilliren mit angesäuertem Wasser in der Destillirblase über Nacht stehen bleiben. Man darf daraus schliessen, dass Methylalkohol oder Ester desselben wahrscheinlich in allen Blättern normal enthalten sind. Der Äthylalkohol dagegen entsteht erst beim Zusammenstehen von Blättern mit Wasser.

Für die Qualität und Quantität der im Destillat aufgefundenen Säuren ist es dagegen, wie ich mich durch besondere Versuche überzeugt habe, nicht von Bedeutung, ob die Blätter mit angesäuertem Wasser vor der Destillation über Nacht stehen oder frisch gepflückt sofort abdestillirt werden.

Gelegentlich der mit Gras angestellten Versuche zur Abscheidung des Methylalkohols, die durch wiederholte Destillation mit Lebel-Henninger'schen Dephlegmatoren, zuletzt Pottaschenzusatz zum flüchtigsten Destillatsantheil erreicht worden ist, wurde ein ungemein durchdringender, nicht unangenehmer, etwas an Heu erinnernder Geruch beobachtet, der von einer in Wasser unlöslichen, öligen Substanz herzurühren scheint, die den Alkohol, in dem sie löslich ist, begleitet, aber

Digitized by Google

einen höheren Siedepunkt besitzt. Bei der entsprechenden Verarbeitung von Baumblättern trat ein ähnlicher, aber schwächerer Geruch auf. Einmal wurde bei Abscheidung der flüchtigsten Substanz aus Gras ein blaues Öl beobachtet, das den Methylalkohol, in dem es löslich war, begleitete und zugleich mit ihm gewonnen wurde. Die intensiv blaue methylalkoholische Lösung verlor jedoch schon beim Zusammenstehen mit Pottasche ihre Farbe. Bei anderen Grasdestillationen wurde das Auftreten des blauen Öles nicht beobachtet.

Die mitgetheilten Resultate, dass Ameisensäure, Essigsäure und Methylalkohol aus Gras, wie aus Baumblättern durch Destillation mit saurem Wasser erhalten werden, sind nicht neu, wie ich es bei Ausführung meiner Versuche glaubte; vielmehr hat schon Bergmann[1] die beiden genannten Säuren in den Destillaten sowohl von chlorophyllhaltigen, wie von chlorophyllfreien Pflanzen aufgefunden und den Schluss gezogen, dass diese Säuren in allen Pflanzen enthalten sind und zu den constanten Stoffwechselproducten des vegetabilischen Protoplasmas gehören. Anderseits hat Maquenne,[2] nachdem schon früher Gutzeit[3] in einigen Früchten Äthyl- und Methylalkohol aufgefunden hatte, aus Wiesengras und einigen anderen verbreiteten Pflanzen Methylalkohol durch Destillation mit Wasser abgeschieden.

Meine Versuche, insofern sie nicht nur qualitativ, sondern durchweg quantitativ ausgeführt worden sind, bieten im Vergleich zu den zwar sorgfältig, aber vorwiegend qualitativ ausgeführten Versuchen Bergmann's eine grössere Sicherheit. Auch ist Bergmann's Nachweis der Essigsäure nicht ganz einwurfsfrei. Er hat nämlich in den meisten Fällen, ehe er zum Nachweis der Essigsäure schritt, die Ameisensäure durch Permanganat zerstört. Nun kann aber durch diesen Vorgang aus anderen im Destillat enthaltenen organischen Substanzen (z. B. aus höheren Säuren) gerade Essigsäure entstanden sein, so dass eine Täuschung nicht ganz ausgeschlossen ist. Ich

[1] Botanische Zeitung von Bary und Just. Jahrg. 40, S. 731, S. 755 und S. 783.

[2] Compt. rend., 101, p. 1067.

[3] Jahresb. 1875, S. 258 und 1879, S. 905.

Digitized by Google

würde aus diesem Grunde und weil es sich um Vorkommen von so allgemeiner Bedeutung handelt, dass Bestätigungen nicht ohne Werth sind, meine Versuche, die schon vor mehreren Jahren ausgeführt wurden, auch nachdem ich die Arbeiten meiner Vorgänger entdeckt hatte, doch publicirt haben, wenn nicht ein Bedenken anderer Art, das übrigens auch Bergmann in seiner Abhandlung erwähnt, dem er aber keine massgebende Bedeutung zuerkennt, mich davon abgehalten hätte. Bekanntlich haben nämlich Grote und Tollens,[1] sowie ferner Conrad und Gutzeit[2] dargethan, dass Kohlenhydrate mit verdünnten Säuren erhitzt Ameisensäure abspalten. Man könnte es daher für möglich halten, dass die von mir, wie von Bergmann aufgefundene Ameisensäure nicht in den Pflanzen enthalten, sondern erst bei deren Destillation mit angesäuertem Wasser entstanden ist. Nur besonders zu diesem Zweck angestellte Versuche konnten Aufschluss geben, ob Kohlenhydrate unter denselben Bedingungen, wie sie bei meiner Verarbeitung des Grases und der Baumblätter eingehalten worden sind und die von denen, die die oben citirten Autoren in ihren Versuchen hergestellt haben, ziemlich verschieden sind, Ameisensäure liefern. Auch musste ermittelt werden, ob aus Kohlenhydraten unter solchen Umständen ausser Ameisensäure auch Essigsäure und vielleicht geringe Mengen höherer Säuren, ferner Methylalkohol entstehen können, ob also die im Destillat von Blättern aufgefundenen flüchtigen Körper sammt und sonders von der Einwirkung angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate herrühren können, oder ob, wenn nicht die Ameisensäure, doch etwa die Essigsäure als normaler Bestandtheil der Blätter angenommen werden darf. Ich werde auf diese erst in späterer Zeit ausgeführten Controlversuche noch zurückkommen, will zunächst aber die experimentellen Daten kurz anführen, die den bereits mitgetheilten Resultaten meiner Versuche zu Grunde liegen.

Nachweis von Methylalkohol und eventuell von Äthylalkohol. Die durch Eintragen von Pottasche aus dem

---

[1] Jahresb. 1874, S. 604.

[2] Jahresb. 1885, S. 1745; 1886, S. 1773.

Digitized by Google

flüchtigsten Destillatsantheil (wie er durch wiederholte Destillation unter Anwendung von Dephlegmatoren zuletzt gewonnen worden war) abgeschiedene alkoholische Schicht wurde zur Verseifung etwa beigemengter Ester mit concentrirter Kalilauge am Rückflusskühler gekocht, wobei aber nur sehr wenig Säure an das Kali trat, dann wieder abgeschieden, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und aus dem Wasserbade destillirt. Dabei ging, wenn Gras oder Baumblätter frisch gepflückt sofort der Destillation unterworfen wurden, die Hauptmenge bei 66—70° über, dagegen bei etwas höherer Temperatur, vornehmlich bei 78°, in dem Falle, wenn die Blätter in der Destillirblase mit dem schwach angesäuerten Wasser durch 12—24 Stunden vor Ausführung der Destillation zusammengestanden hatten. Bei der Destillation hinterblieb noch ein geringer, über 80° siedender Rückstand, der nicht nur aus Wasser mit darin gelöster Pottasche bestand, sondern noch eine ölige, stark riechende Substanz in sehr kleiner Menge enthielt.

Der erhaltene Alkohol wurde durch Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure im zugeschmolzenen Rohr in Jodid verwandelt, das ein schweres Öl darstellte. Wenn aus frisch gepflückten, sofort der Destillation unterworfenen Blättern stammend, ging das Jodid fast vollständig bei 42—44° über und erwies sich bei der Jodbestimmung als reines Jodmethyl. Im anderen Falle, wenn die Blätter vor der Destillation etwas mehr oder minder lang mit Wasser zusammengestanden hatten, erhob sich der Siedepunkt des Jodides bis 72° und stellte die bei 70—72° übergehende Fraction die Hauptmenge dar. Um einen Begriff von der Menge des auf die beschriebene Weise erhältlichen Methylalkohols zu geben, will ich erwähnen, dass bei der Verarbeitung von 40 *kg* Kastanienblättern, die frisch gepflückt destillirt wurden, schliesslich aus dem durch wiederholte Destillatión eingeengten flüchtigsten Destillat mittelst Pottaschenzusatz eine aus wasserhältigem Methylalkohol bestehende Schicht von circa 7 cm^3 abgeschieden wurde. Aus 60 *kg* Gras wurden bei sofortiger Destillation in gleicher Weise 10 cm^3 Methylalkohol erhalten.

Die an den Jodiden vorgenommenen Jodbestimmungen gaben folgende Zahlen:

Digitized by Google

0·4375 *g* bei 43° siedendes Jodid (aus einem nach Trocknen mit geschmolzener Pottasche bei 66—70° übergehenden Alkohol dargestellt, der aus frisch gepflückten Kastanienblättern durch sofortige Destillation gewonnen worden war) lieferten bei Digestion mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat etc. 0·7228 *g* AgJ, enthalten also 89·26% Jod. Die Theorie verlangt für Jodmethyl 89·42%.

0·500 *g* einer etwas höher, nämlich bei 44—45° siedenden Fraction, die neben der vorstehenden erhalten wurde, lieferten 0·8255 *g* AgJ, enthalten also 89·2% Jod.

0·3589 *g* eines fast vollständig zwischen 42·5° und 44° übergegangenen Jodides (aus einem nach Trocknen mit geschmolzener Pottasche bei 67—71° destillirenden Alkohol dargestellt, der aus frisch gemähtem Wiesengras durch sofortige Destillation gewonnen worden war) lieferten 0·5948 *g* AgJ, enthalten daher 89·54% Jod.

0·2991 *g* der bei 70—72° aufgefangenen Fraction eines Jodides (aus einem hauptsächlich bei 75—78° übergehenden Alkohol dargestellt, der aus Ulmenblättern aber nicht durch sofortige, sondern erst nach 24stündigem Zusammenstehen mit schwach saurem Wasser erfolgte Destillation gewonnen worden war) lieferten nach vorhergegangener Zersetzung mittelst Natriumäthylat 0·4508 *g* AgJ, enthalten daher 81·43% Jod. Die Theorie verlangt für Jodäthyl 81·39% Jod.

0·4014 *g* derselben Substanz lieferten 0·6048 *g* AgJ, enthalten daher 81·41% Jod.

0·323 *g* der niedrigstsiedenden, nämlich zwischen 46° und 57° aufgefangenen Fraction desselben Jodids (aus dem wie vorstehend aus den Ulmenblättern erhaltenen Alkohol) lieferten 0·5228 *g* AgJ, enthalten daher 87·45% Jod.

0·4799 *g* derselben Substanz wie vorstehend lieferten 0·778 *g* AgJ, entsprechend einem Gehalt von 87·59% Jod.

Aus den beiden letzten Jodbestimmungen folgt, dass der aus den Ulmenblättern nach 24stündigem Zusammenstehen mit angesäuertem Wasser herausdestillirte Alkohol, wenn er auch zum grösseren Theile aus Äthylalkohol bestand, doch auch Methylalkohol beigemengt enthielt.

0·2696 *g* einer bei 71—72° aufgefangenen Jodidfraction (aus einem bei 75—78° destillirenden Alkohol dargestellt, der aus Wiesengras, nachdem dasselbe mit angesäuertem Wasser über Nacht gestanden hatte, durch Destillation gewonnen worden war) lieferten 0·4076 *g* AgJ, entsprechend einem Gehalte von 81·69% Jod. Jodäthyl enthält 81·39% Jod.

Die vorstehend mitgetheilten Daten lassen mit Rücksicht auf den Siedepunkt des Alkohols, wie des daraus dargestellten Jodids, ferner auf den Jodgehalt des letzteren keinen Zweifel, dass der Alkohol, der bei sofortiger Destillation aus frischem

Digitized by Google

Wiesengras oder Baumblättern erhalten wird, Methylalkohol ist, dass er hingegen, wenn die Destillation erst nach etwas längerem Zusammenstehen der frischen Baumblätter oder des Grases mit saurem Wasser vorgenommen wird, vorwiegend aus Äthylalkohol, dem Methylalkohol beigemischt ist, besteht.

Obgleich die Versuche nur mit Wiesengras, Ulmen- und Kastanienblättern vorgenommen worden sind, ist es doch sehr wahrscheinlich, dass sie allgemeine Geltung auch für andere grüne Blätter haben.

Formaldehyd und Acetaldehyd konnten in den flüchtigsten Destillatsfractionen, die den Alkohol enthielten, nicht aufgefunden werden, obgleich darauf geprüft wurde.

Ob der Äthylalkohol, der sich beim Zusammenstehen von Blättern mit Wasser bildet, einem Gährungsprocess im gewöhnlichen Sinne des Wortes, d. h. unter Mitwirkung von Hefepilzen, seine Entstehung verdankt, oder ob er, was wohl wahrscheinlicher ist, durch intramoleculare Athmung entsteht, wobei, wie Pasteur,[1] Lechartier und Bellamy[2] und Andere gezeigt haben, aus lebenden Pflanzentheilen Alkohol und Kohlensäure ohne Hefenpilz erzeugt werden, ist hier nicht näher untersucht worden.

Prüfung der aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillate auf flüchtige Säuren. Wie oben erwähnt, wurden die nur äusserst schwach sauer reagirenden Destillate durch Abdampfen mit etwas Natriumbicarbonat oder mit reinem Kaliumcarbonat als Alkalisalz gewonnen. Dies wurde gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure neutralisirt, darauf die darin enthaltenen flüchtigen Säuren durch successiven Zusatz kleiner Mengen Schwefelsäure fractionsweise in Freiheit gesetzt und jedesmal mittelst eingeleiteten Wasserdampfes abdestillirt. Nach meinen früheren Erfahrungen,[3] sowie nach den Versuchen Wechsler's[4] geht in solchem Falle (wenigstens wenn es sich um Säuren der Fettreihe handelt) die höchste Säure mit dem ersten Destillat über, während in den der Reihe nach folgenden

[1] Compt. rend., 75, p. 788 und p. 1054.

[2] Compt. rend., 75, p. 1203.

[3] S. z. B. Monatshefte für Chemie, 1883, S. 50, S. 62, 63.

[4] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 462.

Digitized by Google

Destillaten immer niedrigere Säuren übergehen, bis endlich in dem letzten Destillat die niedrigste der vorhandenen Säuren entweder allein oder noch von mehr oder minder der nächst höheren Säure begleitet erhalten wird. Sehr scharf ist diese Trennung freilich nicht, doch kann sie durch wiederholte Anwendung derselben Methode, z. B. theilweises Absättigen der einzelnen Fractionen und Abdestilliren der ungesättigt gebliebenen Säure, vervollständigt werden. Im vorliegenden Falle, da die niedrigste Säure Ameisensäure war, bot sich zur Reindarstellung der nächst niedrigen in den Destillaten enthaltenen Säure ein einfaches Mittel in der Überführung derselben in Silbersalz durch Kochen mit Silberoxyd dar, wodurch die begleitende Ameisensäure zerstört wird.

Von den sehr zahlreichen mit den Destillaten von Gras oder von Baumblättern vorgenommenen quantitativen Untersuchungen, die vollständig übereinstimmende Ergebnisse lieferten, mögen einige hier angeführt werden:

7 *kg* Wiesengras, sofort nach dem Mähen der Destillation mit angesäuertem Wasser durch Einleiten von schwach gespanntem Wasserdampf unterworfen, lieferten ein sehr schwach saures Destillat, das zunächst in Alkalisalz, später in Baryumsalz übergeführt wurde. Erhalten 0·591 *g* im Toluolbad getrocknetes Baryumsalz. Dasselbe zeigte alle Reactionen der Ameisensäure. Es wurde mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure mehrere Stunden gekocht, dann abdestillirt und das Destillat durch Kochen mit Silberoxyd in Silbersalz verwandelt. 0·2371 *g* im Vacuum getrocknetes Silbersalz hinterliess beim Glühen 0·1531 *g* Silber, enthält daher 64·57% Silber. Essigsaures Silber enthält 64·65% Silber.

Das aus den obigen 7 *kg* Gras nach Abstellung des Dampfes durch Erhitzen mit Gasflammen erhaltene zweite Destillat lieferte in gleicher Weise behandelt 0·6494 *g* im Toluolbad getrocknetes Baryumsalz, das die Reactionen der Ameisensäure zeigte. Es wurde wie oben in Silbersalz übergeführt. 0·2961 *g* Silbersalz gab beim Glühen 0·1911 *g*, d. i. 64·54% Silber.

Ein in derselben Weise durchgeführter Versuch, der sich nur dadurch von dem angeführten unterschied, dass das Gras

Digitized by Google

vor der Destillation über Nacht mit dem sauren Wasser zusammenstand, lieferte im Wesentlichen ganz übereinstimmende Ergebnisse, die ich daher nicht nöthig halte anzuführen.

Um festzustellen, ob ausser Ameisensäure und Essigsäure vielleicht noch andere Säuren hier auftreten, war es wünschenswerth, mit grösseren Mengen Material zu arbeiten.

93 *kg* etwas feuchtes Wiesengras wurden successive in sechs Partien der Destillation unterworfen in der Weise, dass das frisch gemähte Gras immer sofort mit saurem Wasser erst zur Alkoholgewinnung mit Dephlegmatoren, dann zur Gewinnung der flüchtigen Säuren weiter destillirt wurde. Die zunächst als Alkalisalz gewonnenen flüchtigen Säuren wurden aus dem Salz durch successiven Schwefelsäurezusatz mittelst Dampf in vier Fractionen herausdestillirt und jede derselben durch theilweise Sättigung und Abdestilliren der noch ungesättigten Säure wieder in mehrere kleinere Fractionen gespalten. Die aus der ersten Fraction erhaltene erste Fraction, die also die höchste und zugleich schwächste Säure enthielt, wurde in Calciumsalz übergeführt. 0·3045 *g* des im Toluolbad getrockneten krystallinischen Salzes lieferten nach Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2402 *g* $CaSO_4$, enthielten daher 23·19% Calcium. Die Theorie verlangt für essigsaures Calcium 25·32%, für propionsaures Calcium 21·51% Ca. Ein directer Beweis, dass die höhere Säure Propionsäure ist, liegt hier nicht vor, doch spricht der Umstand dafür, dass ein Geruch nach Buttersäure oder anderen höheren Fettsäuren weder in diesem, noch in irgend einem anderen Falle bei der Untersuchung analog erhaltener Salze wahrgenommen wurde. Immerhin ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass eine höhere Säure, die nicht der Fettsäurereihe angehört und nicht Propionsäure ist, vorliege.

Aus einer der mittleren Säurefractionen wurde Silbersalz durch Kochen mit Silberoxyd dargestellt. 0·4309 *g* im Vacuum getrocknetes Salz hinterliess beim Glühen 0·2784 *g*. d. i. 64·61% Silber. Theorie für essigsaures Silber 64·65%.

Aus der ganz letzten Säurefraction, die also die niederste und stärkste Säure enthalten sollte, wurde Calciumsalz dargestellt, das mit Thierkohle entfärbt wurde. 0·202 *g* des im

Digitized by Google

Toluolbad getrockneten Salzes lieferten bei einer nach Scala unter den früher von mir[1] festgestellten Bedingungen ausgeführten Ameisensäurebestimmung 1·2181 *g* Calomel, woraus sich ein Gehalt von 0·16792 *g* ameisensaures Calcium, d. i. von 83·13% berechnet. Nimmt man an, dass die auf 100 fehlenden 16·87% Calciumsalz Acetat sind, so würde sich der gesammte Calciumgehalt des analysirten Salzes auf 29·85% Ca berechnen. Die Rechnung wird durch das Experiment bestätigt, denn 0·2303 *g* des obigen Calciumsalzes gaben beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·2326 *g* $CaSO_4$, enthalten sonach 29·7% Ca.

Von einigen anderen mit Wiesengras durchgeführten Operationen, bei welchen übrigens das Gras nicht sofort, sondern erst nach 12—20stündigem Zusammenstehen mit saurem Wasser abdestillirt wurde, mögen noch folgende analytische Resultate als Bestätigung für die vorstehenden angeführt werden.

Die aus 72 *kg* Gras zuerst durch Dampfdestillation, dann durch Destillation über freiem Feuer gewonnenen Destillate wurden mit reinem kohlensaurem Kalium abgedampft und nach Neutralisation die in dem Alkalisalz enthaltenen flüchtigen Säuren durch successiven Schwefelsäurezusatz mittelst Dampf in neun Fractionen herausdestillirt. Die erste Fraction wurde als Baryumsalz analysirt. 0·5866 *g* des im Toluolbade getrockneten gelblichen Salzes gaben bei Fällung mit Schwefelsäure 0·5056 *g* $BaSO_4$, enthielten daher 50·7% Ba. Theorie für essigsaures Baryum 53·76% Ba, für propionsaures Baryum 48·44% Ba. Das analysirte Salz enthielt, wie die qualitative Prüfung zeigte, auch noch Spuren von Ameisensäure (oder einer ähnlich reducirend wirkenden Säure).

Die folgenden Fractionen, mit Ausnahme der letzten, die viel Ameisensäure enthielt, bestanden vorwiegend aus Essigsäure. In der dritten Fraction, die als trockenes Baryumsalz 1·421 *g* wog, konnte noch etwas höhere Säure (präsumptive Propionsäure) nachgewiesen werden, indem nach vorausgegangener Entfärbung mit Thierkohle und geringem Zusatz

[1] Monatshefte für Chemie, 1893, S. 750—754.

Digitized by Google

von Schwefelsäure ein kleiner Theil der darin enthaltenen Säure herausdestillirt wurde (Fraction III*a*). Aus dem rückständigen Salz wurde die darin enthaltene flüchtige Säure freigemacht und gleichfalls herausdestillirt (Fraction III*b*). Beide Fractionen wurden in Silbersalz übergeführt.

Fraction III*a*. 0·2632 *g* des im Vacuum getrockneten, aus kleinen Warzen bestehenden Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·1634 *g*, d. i. 62·08% Ag (essigsaures Silber 64·65%, propionsaures Silber 59·65% Ag).

Fraction III*b*. 0·3045 *g* des im Vacuum getrockneten, aus prismatischen Krystallen bestehenden Silbersalzes hinterliessen 0·195 *g*, d. i. 64·33% Ag.

Die fünfte Fraction, die als Baryumsalz 1·25 *g* wog, bestand fast nur aus Essigsäure, wie sich insbesondere aus der Übereinstimmung ergibt, dass sowohl der Baryumgehalt, als, nach Überführung eines Theiles des Baryumsalzes in Silbersalz, der Silbergehalt essigsauren Salzen entsprechen.

Das Baryumsalz wurde durch Thierkohle entfärbt. 0·4167 *g* des im Toluolbade getrockneten krystallinischen Baryumsalzes gaben 0·3802 *g* $BaSO_4$, enthalten daher 53·67% Ba (essigsaures Baryum 53·76% Ba). Aus einem Theile des Baryumsalzes wurde die Säure freigemacht und durch Kochen mit Silbercarbonat in Silbersalz verwandelt. 0·5628 *g* dieses Silbersalzes hinterliessen beim Glühen 0·3628 *g*, d. i. 64·46% Ag. Die Übereinstimmung zwischen Baryum- und Silbergehalt liefert zugleich den Beweis, dass die Essigsäure nicht erst durch Kochen mit Silberoxyd (etwa durch oxydirende Wirkung desselben auf eine höhere Säure) entstanden sein kann.

Bei einer anderen Grasdestillation (mit 75 *kg* Gras) wurde das aus den Destillaten dargestellte Alkalisalz verwendet, um die darin enthaltene Säure zunächst in drei Fractionen herauszudestilliren. Die erste Fraction wurde durch Neutralisation und successives Freimachen und Herausdestilliren der Säure in fünf kleinere Fractionen gespalten, die durch Kochen mit Silbercarbonat in Salze verwandelt wurden.

Fraction I*a*. 0·4422 *g* des im Vacuum getrockneten Silbersalzes gaben bei der Elementaranalyse 0·2827 *g* CO_2, 0·0851 *g* H_2O und 0·2729 *g* Ag.

Digitized by Google

Diese Zahlen entsprechen, wie folgende Vergleichung zeigt, einem Gemenge von 58·8% propionsaurem mit 41·2% essigsaurem Silber:

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Kohlenstoff...	17·44	17·62
Wasserstoff...	2·14	2·37
Silber.....	61·71	61·71

Fraction I*b*. 0·416 *g* Silbersalz gaben bei der Elementaranalyse 0·2205 *g* CO_2 und 0·2672 *g* Ag (die Wasserstoffbestimmung ging verloren).

Diese Zahlen stimmen bereits sehr annähernd auf essigsaures Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
Kohlenstoff	14·46	14·38
Silber	64·23	64·65

Fraction I*c*. 0·3717 *g* Silbersalz hinterliessen beim Glühen 0·2388 *g*, d. i. 64·24% Ag.

Fraction I*e*. 0·3559 *g* Silbersalz hinterliessen 0·2286 *g*, d. i. 64·23% Ag.

Man sieht aus Vorstehendem, dass selbst die I. Fraction zum grössten Theile aus Essigsäure bestand und dass nur in dem erst herausdestillirten Fünftel dieser Fraction ein erheblicher Gehalt an höherer Säure (wahrscheinlich Propionsäure) aufgefunden werden konnte. Daraus lässt sich schon schliessen, dass die folgende II. Hauptfraction nur aus Essigsäure, begleitet von etwas Ameisensäure, bestehen kann, aber von Propionsäure frei sein muss. In der That, als die II. Fraction durch längeres Kochen mit Silberoxyd (behufs Zerstörung von Ameisensäure) in Silbersalz übergeführt und dann in fünf aufeinanderfolgenden Fractionen *a*, *b*, *c*, *d*, *e* zur Krystallisation gebracht wurde, stimmten alle fünf Fractionen auf Essigsäure.

Digitized by Google

Fraction II*a*. 0·3662 *g* Silbersalz lieferten 0·2363 *g*, d. i. 64·53% Ag.

Fraction II*b*. 0·1796 *g* Silbersalz lieferten 0·1144 *g*, d. i. 64·67% Ag.

Fraction II*c*. 0·2829 *g* Silbersalz, der Elementaranalyse unterworfen, gaben 0·1475 *g* CO_2, 0·0477 *g* H_2O und 0·184 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $AgC_2H_3O_2$
Kohlenstoff.....	14·22	14·38
Wasserstoff	1·87	1·80
Silber	65·04	64·65

Fraction II*e*. 0·228 *g* Silbersalz lieferten 0·1468 *g*, d. i. 64·39% Ag.

Endlich die letzte Säurefraction III bestand, wie eine in schon früher beschriebener Weise durchgeführte Untersuchung (Baryum- und Ameisensäurebestimmung im Baryumsalz) zeigte, wesentlich aus Ameisensäure und Essigsäure.[1]

---

[1] Ich muss bei dieser Gelegenheit einer sehr auffälligen und nicht völlig aufgeklärten Beobachtung Erwähnung thun, die ich an den letzten (ameisensäurereichsten) Säurefractionen, mochten sie von Gras oder von Baumblättern herstammen, so oft angestellt habe, dass jeder beirrende Zufall ausgeschlossen ist. Wenn man nämlich an den im Toluolbad getrockneten Baryumsalzen dieser Fractionen die Baryumbestimmung ausführt und daraus den Gehalt an Ameisensäure und Essigsäure berechnet, so findet man in den meisten Fällen erheblich weniger Ameisensäure, als sich aus der mit den nöthigen Vorsichten (Monatshefte für Chemie, 1893, S. 750) nach Scala ausgeführten Ameisensäurebestimmung ergibt. Ich kann mir diesen Mangel an Übereinstimmung nur durch die Vermuthung erklären, dass in den Fractionen, von denen hier die Rede ist, ausser Ameisensäure und Essigsäure meist noch eine dritte, und zwar höhere Säure in kleiner Menge enthalten ist; ja es ist möglich, dass diese höhere Säure auch, wie die Ameisensäure, Mercurichlorid zu Mercurochlorid zu reduciren vermag. Ob diese Säure mit einer der Eingangs erwähnten höheren Säuren, der krystallinisch erstarrenden oder der farblosen Säure, die gelbe Salze liefert und deren Anwesenheit (in sehr kleiner Menge) in allen Fractionen gelegentlich zu beobachten war, identisch ist, muss ich vorläufig dahingestellt sein lassen.

Die krystallinisch erstarrende, schwerlösliche Säure ist übrigens am leichtesten beim Herausdestilliren der ersten Säurefraction (nachdem man das Rohdestillat aus den Blättern als Alkalisalz eingedampft und dann nur mit sehr

Digitized by Google

Die mit Baumblättern (Kastanien, Ahorn, Schwarzpappel, Linden) durchgeführten Destillationen führten zu demselben Ergebnisse wie die mit Gras, daher ich die Mittheilung weiterer Analysenresultate für überflüssig halte.

Controlversuche zur Prüfung, ob Methylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure durch Einwirkung angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate entstehen können. 200 *g* Rohrzucker mit 1940 *g* Wasser und 12 *g* Schwefelsäure wurden am Rückflusskühler durch 5 Stunden gekocht. Langsam trat Gelbfärbung, allmälig Bräunung, endlich Ausscheidung einer braunen flockigen Substanz (Huminkörper) ein. Gasentwicklung war keine wahrzunehmen. Der Kolbeninhalt wurde nun mit Anwendung eines Lebel-Henninger'schen Dephlegmators zur Hälfte abdestillirt, vom Destillat wieder die Hälfte abdestillirt u. s. f., endlich in das letzte kleine Destillat, das die flüchtigsten Producte enthalten musste, geschmolzene Pottasche eingetragen. Da keine Schichtabscheidung dadurch erfolgte, so kann auf Abwesenheit von Methyl-, wie von Äthylalkohol geschlossen werden.

In zwei weiteren ähnlichen Versuchen wurde Zucker statt mit 0·6procentiger mit 5- und mit 10procentiger Schwefelsäure behandelt, wobei viel rascher Bräunung eintrat und daher auch vor der Destillation minder lang am Rückflusskühler erhitzt wurde. Die Resultate der Destillation waren ähnlich. Es wurde weder Methyl-, noch Äthylalkohol erhalten. In allen drei Versuchen wurden beim Ausdestilliren auf ein kleines Volum sehr geringe Mengen einer gelben, entweder öligen oder festen Abscheidung beobachtet, die in überschüssigem Wasser löslich war, in Berührung mit Pottasche braun wurde und verharzte. Auch gaben die Destillate die Jodoformreaction. Das Öl mochte wohl Furfurol enthalten.

Ich zweifle nicht, dass bei den früher beschriebenen Destillationen von Gras oder Baumblättern mit angesäuertem Wasser derselbe Körper in die Destillate übergegangen ist und

---

wenig Säure angesäuert hat) zu beobachten, wobei sie zusammen mit Wasser und den darin gelösten Fettsäuren besonders am Beginne der Destillation übergeht.

Digitized by Google

die Reingewinnung der flüchtigen Säuren, wie ihrer Salze erschwert hat.

Zur Prüfung, ob und was für flüchtige Säuren durch Einwirkung von angesäuertem Wasser auf Kohlenhydrate unter denselben Bedingungen entstehen, wie sie bei der Einwirkung auf Blätter eingehalten worden sind, wurden zerschnittenes Filtrirpapier, Stärke oder Rohrzucker in Mengen von je 100 oder je 1000 *g* mit 10—15 *l* Wasser und 63 *g* Schwefelsäure in die Destillirblase gebracht und der Destillation mit eingeleitetem Wasserdampf, später mittelst freiem Feuer (durch unter den Kessel gesetzte Gasflammen) unterworfen, und zwar wurden, geradeso wie es bei den Blättern geschehen war, 40—50 *l* Destillat mit Dampf, dann circa 20 *l* Destillat mittelst freiem Feuer gewonnen. Bei letzterer Operation wurde darauf gesehen, dass nicht nur nicht bis zur Trockne abdestillirt wurde, sondern mindestens noch 2 *l*, meist 3—5 *l* in der Destillirblase zurückblieben. Man hätte hier wie bei den Blättern durch eine länger fortgesetzte Destillation noch mehr flüchtige Säure erhalten können, daher, wenn von Ausbeute die Rede ist, dies nur eine relative, für die eingehaltenen Versuchsbedingungen giltige Bedeutung hat. Die mittelst Dampf und die darauffolgenden mittelst freiem Feuer erhaltenen, nur ganz schwach sauer reagirenden Destillate wurden gesondert mit Natriumbicarbonat abgedampft und aus den Natriumsalzen die flüchtigen Säuren durch Schwefelsäure freigemacht und mit Wasserdampf herausdestillirt, dann durch kohlensaures Baryum zunächst in Baryumsalze übergeführt. Die Quantität der so erhaltenen Baryumsalze war stets sehr gering, und zwar lieferte Papier die geringste, Zucker die relativ grösste Ausbeute an flüchtigen Säuren:

	Aus 1 *kg*		
	Papier	Stärke	Zucker
Baryumsalz aus dem mit Dampf erhaltenen Destillat	0·081 *g*	0·324 *g*	0·663 *g*
Baryumsalz aus dem mit Gasflammen erhaltenen Destillat	0·538 *g*	0·944 *g*	2·18 *g*

In den so gewonnenen Baryumsalzen war es leicht, Ameisensäure qualitativ nachzuweisen, doch bestanden sie

Digitized by Google

nicht aus reinem ameisensauren Baryum. Vielmehr zeigten die Baryumbestimmungen, dass entweder eine schwer flüchtige organische Substanz oder das Salz irgend einer bedeutend höheren Säure, vielleicht auch beides, beigemengt war. Mit Hilfe der bei Verarbeitung der Blätterdestillate benützten Fractionirmethode oder auch durch Überführung der Säuren in Kaliumsalze, Trennung dieser letzteren in mehrere Fractionen durch successives Ausziehen mit kleinen Mengen Alkohol und schliesslich neuerliche Überführung in Baryumsalze gelang es, Baryumsalzfractionen zu erhalten, deren Baryumgehalt von 33·28% bis 58·63% anstieg. Ein so hoher Baryumgehalt wie 58% lässt, da auch die qualitativen Reactionen damit in Übereinstimmung standen, keinen Zweifel, dass hier Ameisensäure (ameisensaures Baryum enthält 60·39% Ba) vorliegt, und zwar ist sie in den hier untersuchten Destillaten in sehr vorwiegender Menge im Vergleich zu der höheren Säure enthalten. Sehr bemerkenswerth ist, dass wenn man aus den Baryumsalzen die Säure freimacht, mit Wasserdampf vollständig abdestillirt, neuerdings in Salz überführt, das Salz trocknet und abermals daraus die Säure herausdestillirt, um sie wieder in Salz zu verwandeln, das zuletzt erhaltene Salz sich reinem Baryumformiat schon viel mehr nähert, als das ursprüngliche Salz. Daraus folgt, dass die begleitende höhere Säure (oder neutrale Substanz) sehr zersetzlicher Natur ist und durch wiederholtes Destilliren (wobei immer etwas organische Substanz im Destillationsrückstande bleibt, auch wenn die Destillation bis zu gänzlichem Verschwinden der sauren Reaction im Destillate fortgesetzt wird), sowie durch Eindampfen und Trocknen des Baryumsalzes, wobei etwas Bräunung eintritt, mehr und mehr verschwindet, so dass schliesslich nur mehr Ameisensäure übrig bleibt.

An der Zersetzlichkeit der neben Ameisensäure auftretenden präsumirten höheren Säure scheiterte auch der Versuch, sie als Silbersalz zu gewinnen und von Ameisensäure zu trennen. Wenn man nämlich aus den Baryumsalzen die Säure freimacht und mit Silberoxyd im Wasserbade digerirt, was behufs sicherer Zerstörung der Ameisensäure in verschiedenen Versuchen durch 10, 20, selbst durch 50 Stunden fortgesetzt

Digitized by Google

wurde, so gelingt es wohl, eine farblose Silbersalzlösung als Filtrat zu erhalten. Wenn man dieselbe aber im Vacuum abdunstet, so hinterbleibt statt eines krystallinischen Salzes ein grauer, firnisartiger Rückstand. Zieht man diesen mit heissem Wasser aus, so bleibt etwas metallisches Silber zurück und durch Verdunsten des Filtrates im Vacuum wird ein ähnlicher grauer Rückstand erhalten, der sich genau wie der frühere verhält. Durch mehrmalige Wiederholung des Verfahrens und neuerliches Kochen der Silbersalzlösung (um die Reduction ganz zu Ende zu führen) ist es mir manchmal gelungen, eine sehr kleine Menge eines Silbersalzes schliesslich zu erhalten, das zwar durchaus nicht wie essigsaures Silber aussah, aber insofern es mehr oder minder genau den Silbergehalt des Acetates zeigte, wahrscheinlich doch essigsaures Silber war. Ich glaube, dass die Essigsäure hier nur secundär, nämlich als Oxydationsproduct einer höher zusammengesetzten, leicht zersetzlichen Substanz, und zwar in sehr kleiner Menge entstanden ist und keineswegs neben Ameisensäure in dem ursprünglichen, aus den Kohlenhydraten erhaltenen Destillat sich befunden hat. Dies ergibt sich namentlich aus den Baryumgehalten der Salze, von denen bei vorstehender Operation ausgegangen worden war.

Auffallend ist aber die Beobachtung, dass eine Silbersalzlösung, die in Gegenwart von überschüssigem Silberoxyd tagelang gekocht worden ist, dann beim Abdunsten im Vacuum (im Dunkel) neuerlicher Zersetzung unterliegt.

Noch will ich in Bezug auf die aus den Kohlenhydraten neben Ameisensäure erhaltene zersetzliche Substanz (höhere Säure?) bemerken, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest, in Äther löslich, in Wasser etwas schwer löslich ist und dass sie, wofern sie überhaupt eine Säure ist, ein hohes Moleculargewicht besitzen muss. Ich zweifle nicht, dass sie mit der festen schwerlöslichen Säure identisch ist, die ich (auch wieder nur in sehr kleiner Menge) in dem aus Gras oder Baumblättern erhaltenen Destillat angetroffen und dort erwähnt habe.

Ich habe endlich noch eine Reihe von Versuchen über die Einwirkung sehr verdünnter Weinsäure (statt Schwefelsäure) auf Rohrzucker ausgeführt, um zu prüfen, ob auch in

Digitized by Google

diesem Falle Ameisensäure sich bildet. Es schien mir dies deshalb von Interesse, weil Bergmann in den früher citirten Untersuchungen die zerschnittenen Pflanzen erst mit Sodalösung kochend ausgezogen und den abgedampften Auszug dann meist mit Weinsäure angesäuert und der Destillation unterworfen hat.

200 *g* Rohrzucker wurden mit 1600 *g* Wasser und 16 *g* Weinsäure einer lang dauernden Destillation mit Hilfe von eingeleitetem Wasserdampf unterworfen, wobei durch eine unter den Kolben gestellte Flamme dafür gesorgt wurde, dass ungefähr ebensoviel Dampf abdestillirte, als zuströmte, daher das Volum des Kolbeninhaltes unverändert blieb. Das Destillat reagirte in der ersten Zeit kaum merklich sauer, später etwas stärker. Die successive erhaltenen Destillate wurden durch Schütteln mit kohlensaurem Baryum neutralisirt und zur Trockne gedampft, wobei ziemlich schmutzigbraun gefärbte Rückstände erhalten wurden. Auch die durch Ausziehen mit heissem Wasser daraus erhaltenen Baryumsalze waren stark gefärbt und konnten nur durch wiederholte Behandlung mit Lederkohle entfärbt werden. Auch die vollständig entfärbte Lösung lieferte beim Abdampfen und namentlich beim Trocknen des Rückstandes im Toluolbade ein neuerlich etwas gebräuntes Salz. Die so erhaltenen Baryumsalze enthielten circa 49·5% Baryum, was also von ameisensaurem Baryum (60·39% Ba) erheblich abweicht. Wenn man aber aus diesen Salzen die Säure wieder freimacht und mit Wasserdampf herausdestillirt (wobei man immer anfangs ein von Spuren suspendirter fester Substanz trübes Destillat wahrnimmt), wieder in Baryumsalz überführt, das Salz trocknet, dann neuerdings die Säure freimacht und herausdestillirt und zum drittenmal in Baryumsalz überführt, so erhält man fast reines ameisensaures Baryum.

0·4513 *g* eines derartigen im Toluolbad getrockneten Baryumsalzes gaben 0·4557 *g* $BaSO_4$, enthalten daher 59·39% Ba. Das Salz zeigte auch alle qualitativen Reactionen der Ameisensäure.

Diese Beobachtung, die mit einer schon früher gelegentlich der Einwirkung mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate gemachten übereinstimmt, zeigt, dass auch

Digitized by Google

im Falle der Weinsäure neben Ameisensäure eine sehr leicht zersetzliche Substanz in das Destillat übergeht, die durch die angeführten Operationen nach und nach zersetzt wird, indem sie ihre Flüchtigkeit einbüsst. Auch zeigt dieselbe Beobachtung, dass unter den Begleitern der Ameisensäure sich Essigsäure nicht befinden kann, denn diese könnte unter den angegebenen Umständen nicht zersetzt werden und nicht verschwinden.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der Einwirkung in viel Wasser gelöster Schwefelsäure und Weinsäure auf Zucker scheint demnach nicht zu bestehen, wenn auch erstere etwas schneller wirken dürfte.

Überblickt man die im Vorstehenden dargelegten Resultate, wie sie bei der Destillation einerseits von Blättern, anderseits von Kohlenhydraten mit angesäuertem Wasser erhalten worden sind, so darf als feststehend betrachtet werden, dass im einen, wie im anderen Falle die Destillate Ameisensäure und (in noch kleinerer Menge) eine leicht zersetzliche, in Wasser etwas schwer lösliche Substanz enthalten, die eine leicht oxydable höhere Säure ist oder beigemengt enthält. Daran knüpft sich mit grosser Wahrscheinlichkeit der weitere Schluss, dass sowohl Ameisensäure, als die schwer lösliche, höher zusammengesetzte Substanz nicht als solche im Wiesengras oder Baumblättern enthalten sind, sondern erst aus den darin enthaltenen Kohlenhydraten unter dem Einflusse des angesäuerten Wassers bei der Destillation entstehen. Freilich ist die Möglichkeit nicht absolut ausgeschlossen, dass neben der so entstehenden Ameisensäure auch solche Ameisensäure in das Destillat übergehe, die eventuell in den Blättern schon vor der Destillation enthalten wäre, aber eine solche Annahme ist derzeit nicht genügend gestützt und in Anbetracht der äusserst geringen Menge Ameisensäure, die überhaupt erhalten wird, wenig wahrscheinlich.

Anders verhält es sich mit der Essigsäure. Diese Säure ist unter den flüchtigen Säuren, die durch Destillation mit angesäuertem Wasser aus Wiesengras oder Baumblättern

Digitized by Google

erhalten werden, in relativ bei weitem grösster Menge vorhanden. Dagegen scheint sie unter den in gleicher Weise aus Kohlenhydraten erhaltenen Destillationsproducten vollständig zu fehlen. Zwar ist oben erwähnt worden, dass beim langen Kochen der in diesen Destillaten enthaltenen flüchtigen Säuren mit Silberoxyd, Abdampfen und Wiederauflösen des Silbersalzes etc. in einigen Versuchen minimale Mengen eines Salzes erhalten worden sind, das den Silbergehalt von essigsaurem Silber zeigte; aber die Essigsäure ist hier wahrscheinlich secundär aus einer höheren Säure entstanden, und selbst, wenn man das nicht gelten lassen, sondern annehmen wollte, dass, nach Zerstörung der höheren Säure, bereits früher vorhandene Essigsäure zum Vorschein gekommen sei, so könnte doch Essigsäure höchstens in minimaler Menge hier vorhanden sein.

Ob neben Essigsäure auch sehr viel kleinere Mengen von Propionsäure in den aus Gras und Baumblättern erhaltenen Destillaten enthalten sind, wofür einige angeführte Analysen sprechen, wage ich vorläufig nicht zu entscheiden.

Stellt man die bei Untersuchung der flüchtigen Säuren erhaltenen Resultate, wie sie bei der Destillation von Blättern und anderseits bei der von Kohlenhydraten mit angesäuertem Wasser erhalten worden sind, einander gegenüber, so ergibt sich gewissermassen durch Differenz, dass nur für die Essigsäure ausreichender Grund vorhanden ist, ihr Vorkommen in den Blättern anzunehmen. Ebenso kann das Vorkommen von Methylalkohol oder Methylestern in Wiesengras, wie Baumblättern als erwiesen gelten.

Bei vielen der in vorstehender Abhandlung beschriebenen Versuchen habe ich mich der freundlichen Beihilfe des Herrn Dr. J. Kreidl, bei einigen der des Herrn Dr. L. Kohn zu erfreuen gehabt und spreche ich beiden meinen besten Dank dafür aus.

Digitized by Google

Die Condensationsproducte des Isobutyraldehydes

(Experimentelle Revision der Literatur)

von

Dr. **Adolf Franke** und Dr. **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Seit geraumer Zeit schon beschäftigten wir uns — auch in Gemeinschaft mit Brauchbar — mit den Producten der Condensation des Isobutyraldehydes durch alkalische Agentien. Die Resultate unserer Studien haben wir zum Theil schon in diesen Blättern niedergelegt,[1] zum Theil sollen sie demnächst zur Veröffentlichung gelangen. Bei diesen Untersuchungen leitete uns vor Allem das Streben, die bisnun bekannten, mehr oder minder wohlcharakterisirten Condensationsproducte des Isobutyraldehydes einem erneuerten Studium zu unterziehen, das ermöglichen sollte, die in der Literatur auch nur ungenau beschriebenen Condensationsproducte besser kennen zu lernen und die ihnen auf Grund ihres Verhaltens zukommende Constitution zu ermitteln.

Dieser uns gestellten Aufgabe glauben wir hinsichtlich jener Derivate des Isobutyraldehydes, die wir bisher in den Kreis unserer Studien gezogen haben, gerecht geworden zu sein und durch die an den angeführten Orten mitgetheilten Versuche die Constitution dieser Körper sowohl, als die Condensationsprocesse, denen sie ihre Entstehung verdanken, aufgehellt

---

[1] Franke, Monatshefte für Chemie, XVII, 85 und 666; Brauchbar ebenda, XVII, 637; Brauchbar und Kohn, ebenda, XIX, 16.

Digitized by Google

zu haben. Unsere Untersuchungen hatten uns aber nur eine geringe Zahl von Condensationsproducten kennen gelehrt; nur wenige von den vielen Körpern, die von anderen Autoren als solche beschrieben und in der Literatur, sowie in Hand- und Lehrbüchern (z. B. in Beilstein's geschätztem Handbuch) angeführt sind.

Eine kurze Zusammenstellung wird dies zeigen.

Pfeiffer[1] beschäftigte sich als Erster mit der Condensation des Isobutyraldehydes. Er erhielt durch Einwirkung von Kalilauge eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch, die, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen, von 145—155° unter Atmosphärendruck destillirte. Dabei blieb ein bedeutender Rückstand von höher siedenden Producten.

Urech[2] hat die Einwirkung fester Pottasche in der Kälte und in der Wärme studirt. Im ersten Falle erhielt er ein zähflüssiges Polymeres des Aldehydes, das sich bei der Destillation zersetzte, im zweiten Falle eine angenehm esterartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 153—155° und der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$. Dieselbe bildete sich auch beim Erhitzen des vorerwähnten Polymeren neben anderen höher siedenden Producten durch Wasserabspaltung, nicht aber durch den gleichen Process aus dem durch Säuren entstehenden festen Triisobutyraldehyd.

Fossek[3] liess Natriumacetatlösung bei höherer Temperatur im Rohr auf Isobutyraldehyd einwirken und erhielt einen bei 149° siedenden, ungesättigten Aldehyd $C_8H_{14}O$, und einen im Vacuum bei 130° siedenden »Diisobutyraldehyd« $(C_4H_8O)_2$.

Später[4] studirte er die Einwirkung von alkoholischem Kali auf besonders gereinigten Aldehyd und erhielt in fast quantitativer Ausbeute ein Glykol $C_9H_{18}O_2$ (Diisopropyläthylenglykol), einen gut krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 51° und dem Siedepunkt 222°, neben Isobuttersäure und wenig einer Oxysäure $C_8H_{16}O_3$.

---

[1] B. *5*, 699.

[2] B. *12*, 191; *12*, 1744; *13*, 483, 590.

[3] Monatshefte für Chemie, II, 614.

[4] ebenda, IV, 663.

Digitized by Google

Perkin jun.,[1] der fast gleichzeitig mit Fossek den gleichen Condensationsprocess studirte, erhielt ganz andere Producte, und zwar durch wenig verdünntes alkoholisches Kali eine fast farblose, von 154—157° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit von angenehm esterartigem Geruch und der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_2$; durch Einwirkung grösserer Mengen alkoholischen Kalis bei höherer Temperatur eine ganze Reihe höherer Condensationsproducte, für die er folgende Formeln aufstellte:

$C_{16}H_{30}O_3$ (?)	siedet von 190—200°	unter Atmosphärendruck
$C_{20}H_{38}O_4$	» » 223—225	
$C_{24}H_{44}O_4$	» » 240—255	
$C_{28}H_{48}O_3$	» » 227—229	100 *mm* Druck.

Urbain[2] hat neuerdings die Einwirkung von alkoholischem Natron auf Isobutyraldehyd studirt und dabei Folgendes beobachtet:

a. Isobutyraldehyd liefert, mit 5% alkoholischem Natron ohne Kühlung behandelt, drei Producte: eine unter gewöhnlichem Drucke bei 140° siedende, leicht bewegliche Flüssigkeit, das 2, 2, 4-Trimethylpenten-3, al-1, ein von 125—130° (14 *mm*) siedendes, dickes Öl, das 2, 5-Dimethylhexan-3, 4-olon, und einen krystallisirten Körper, der bei 180° (14 *mm*) destillirt und nicht näher untersucht wurde.

b. Isobutyraldehyd liefert in sonst gleicher Weise, jedoch unter Kühlung behandelt, ein bei 95° (14 *mm*) destillirendes Product von der Zusammensetzung $C_8H_{16}O_2$ und der Constitution eines 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-al-3-ol.

Diesen Angaben gegenüber sind die Ergebnisse unserer in den letzten vier Jahren ausgeführten Untersuchungen, soweit sie bis jetzt veröffentlicht sind, kurz die folgenden:

I. Reiner Isobutyraldehyd — es möge schon hier aus bald ersichtlich werdenden Gründen hervorgehoben werden, dass alle unsere Untersuchungen, wofern dies nicht ausdrücklich anders bemerkt ist, mit dem ganz reinen Isobutyraldehyd vor-

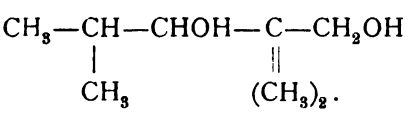
[1] Journ. chem. Soc. 43, I., 90.

[2] Bull. soc. chim. 13, p. 1048.

Digitized by Google

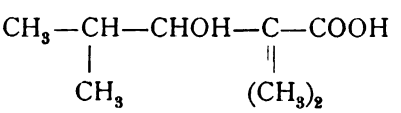
genommen wurden, wie er nur durch Entpolymerisiren der gereinigten trimolecularen Modification (des Para-Isobutyraldehydes) nach dem von Fossek[1] angegebenen Verfahren gewonnen werden kann — liefert mit alkoholischem Kali[2] (3 Moleküle C_4H_8O auf 1 Molekül KOH) das von Fossek beschriebene Glykol neben Isobuttersäure; daneben entsteht in sehr geringer Menge die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$, sonst keinerlei Producte.

Die Constitution des Glykols ist aber nicht die von jenem Autor vermuthete, sondern entsprechend der von Lieben[3] schon früher geäusserten Ansicht, dass das alkoholische Kali zuerst condensirend wirke, die eines 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diol (Oktoglykol):[4]



$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOH-\underset{\displaystyle (CH_3)_2}{\underset{\|}{C}}-CH_2OH.$$

Die Oxysäure ist als 2,2,4-Trimethylpentan,3-olsäure:



$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CHOH-\underset{\displaystyle (CH_3)_2}{\underset{\|}{C}}-COOH$$

erkannt worden.

II. Isobutyraldehyd gibt mit sehr wenig alkoholischem Natron[5] oder Kali, bei tiefer Temperatur (—20°) behandelt, glatt das Isobutyraldol. Andere Producte entstehen nicht.

III. Desgleichen entsteht das Aldol in ebenso glatter Reaction beim längeren Stehen des Aldehydes mit concentrirter Pottaschelösung[6] bei Zimmertemperatur.

IV. Mit wässerigem Kali[7] entsteht ein Gemenge von Aldol, Glykol und Isobuttersäure.

---

[1] Monatshefte für Chemie, IV, 660.

[2] Franke, ebenda, XVII, 85 ff.

[3] ebenda, XVII, 68 ff.

[4] Nomenclatur nach Brauchbar und Kohn, ebenda, XIX, 19.

[5] Franke, ebenda, 672 f.

[6] Brauchbar, ebenda, 643 f.

[7] Brauchbar, ebenda, XVII, 637 f.

Digitized by Google

V. Mit Natriumacetat im Rohr[1] erhitzt, gibt er den von Fossek schon beschriebenen Körper $C_8H_{14}O$ vom Siedepunkt 151°, und $(C_4H_8O)_3$ vom Siedepunkt 240°. Der letztere ist als der Isobuttersäureester des Oktoglykols:

$$CH_3—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}—CHOH—\underset{\underset{(CH_3)_2}{||}}{C}—CH_2O.OC—CH=(CH_3)_2$$

erkannt worden.

Vergleicht man die von uns erhaltenen Ergebnisse mit den Angaben der Anderen, so findet man, dass einerseits die Widersprüche, die schon zwischen den Resultaten der verschiedenen Untersuchungen herrschten, durch unsere nur noch vermehrt wurden, und dass sich anderseits von früheren Autoren, die unter gleichen oder fast gleichen Bedingungen gearbeitet haben, eine Zahl von Derivaten beschrieben findet, die wir nicht erhalten haben. Wir haben desshalb geglaubt, kein überflüssiges Werk zu thun und im Sinne Aller vorzugehen, die mit uns unnöthige und unrichtige Angaben aus der Literatur entfernt wünschen, wenn wir einmal systematisch die ganze ältere Literatur des Isobutyraldehydes auf ihre Richtigkeit und Stichhältigkeit überprüfen. Ein genaues Nacharbeiten der einzelnen Condensationsoperationen, soferne dies nicht schon in den bereits veröffentlichten Untersuchungen geschehen ist, sollte uns in Stand setzen, über Existenz oder Nicht-Existenz der angeführten Derivate, eventuell über die Identität verschiedener Producte endgiltig Entscheidung zu treffen und vielleicht auch die Ursache der hervorgehobenen Widersprüche aufzufinden.

Die Resultate unserer Untersuchungen, an die wir nun, gestützt auf unsere bislang gesammelten Erfahrungen über das Verhalten und über die Umwandlungsproducte des Isobutyraldehydes herantreten konnten, erlauben wir uns im Folgenden mitzutheilen.

Wiederholung der Versuche Pfeiffer's.

Das Verhalten wässerigen Kalis zu Isobutyraldehyd ist schon von Brauchbar studirt worden. Da aber die Conden-

[1] Brauchbar und Kohn, Monatshefte für Chemie, XIX, 16 ff.

Digitized by Google

sationsbedingungen in seinen Versuchen nicht genügend variirt sind, und es vielleicht möglich erscheinen könnte, dass der von Pfeiffer erwähnte Körper nur unter gewissen Bedingungen entstehe, haben wir die Versuche mit diesem Agens wiederholt, Menge, Concentration, Dauer der Einwirkung, Temperatur, in weiteren Grenzen variirend. Wir erhielten aber nie eine Fraction bei 150°, sondern immer ein Gemenge von Aldol, Oktoglykol und Isobuttersäure. Die Angaben Pfeiffer's konnten in keiner Weise bestätigt werden.

Wiederholung der Versuche Urechs.

Auch diese Versuche erscheinen schon theilweise von Brauchbar wiederholt und insoferne bestätigt, als man in dem von ihm erhaltenen Aldol das »dicke, zähflüssige Polymere« von Urech wieder erkennen kann. Bei ganz genauem Nacharbeiten der vorliegenden Angaben, wie es in unserem Plane lag, musste aber auch darauf Rücksicht genommen werden, dass Urech mit fester Pottasche, Brauchbar mit concentrirter Lösung arbeitete, und dass ferner Urech auch Condensationen bei höherer Temperatur ausgeführt hat, bei denen er eben den Körper $C_{12}H_{22}O_2$ erhielt. Die von uns angestellten Versuche ergaben, dass feste Pottasche bei Zimmertemperatur ebenso wirkt, wie concentrirte Pottaschelösung — nur etwas schneller — und den Aldehyd glatt in das Aldol überführt.

Kocht man den Aldehyd längere Zeit mit fester Pottasche, so findet keine Einwirkung statt. Dieses vielleicht auffällig erscheinende Ergebniss wird sofort verständlich, wenn man sich erinnert, dass sich das Isobutyraldol beim Erhitzen glatt in Aldehyd zurückverwandelt. Es findet hier also eine fortwährende Zersetzung des sich etwa bildenden Aldols statt. Das Endresultat ist dann natürlich unveränderter Aldehyd. Wir haben mit aller Sorgfalt darauf geachtet, ob sich ein Körper vom Siedepunkt 153—155° bilde, aber keine Spur desselben erhalten. Wie dieser Körper sich nicht durch directe Condensation des Aldehydes mit Pottasche in der Wärme bildet, so entsteht er auch nicht — entgegen den Angaben Urech's — durch Erhitzen des bei gewöhnlicher Temperatur gebildeten, zähflüssigen Polymeren (Aldol). Dasselbe zersetzt sich vielmehr bei der

Digitized by Google

Destillation in Aldehyd — wie dies ja auch Urech beobachtet — und zwar glatt und vollständig — worauf wir wiederholt schon hingewiesen haben — ohne dass sich hiebei andere Zersetzungsproducte bilden. Wenn Urech derartige Producte bei der Destillation seines Polymeren erhielt, so müssen sie diesem als Verunreinigungen schon angehaftet haben.

Somit ist von Urech's Körpern der eine als unreines Isobutyraldol erkannt worden; die Bildung des von 154—157° siedenden Productes bei der Einwirkung von Pottasche auf Isobutyraldehyd muss negirt werden.

Wiederholung der Versuche Fossek's.

Die Einwirkung von Natriumacetatlösung wird von uns schon seit längerer Zeit studirt. Die Angaben Fossek's, dass sich hiebei ein Körper vom Siedepunkt 150° und ein zweiter vom Siedepunkt 240° bilde, wurden bestätigt und unter gewissen Bedingungen die Entstehung eines dritten Condensationsproductes vom Siedepunkt 200° beobachtet. Über das bei 240° siedende Product ist vor Kurzem von dem Einen von uns mit Brauchbar eingehend berichtet worden; über die Constitution der beiden anderen interessanten Derivate hoffen wir in Bälde Mittheilung machen zu können.

Auch über die Einwirkung alkoholischen Kalis nach den Angaben Fossek's hat Einer von uns bereits gearbeitet und dessen Beobachtungen, was die Entstehung der von ihm beschriebenen Körper anlangt, vollauf bestätigt gefunden. Die eingangs angeführten Resultate dieser Untersuchungen bedurften also keiner weiteren Überprüfung.

Wiederholung der Versuche Urbain's.

Auch diese hat Einer von uns bereits früher vorgenommen und darüber berichtet. Es konnte ein Punkt seiner Arbeit bestätigt werden, indem durch Einwirkung von geringen Mengen alkoholischen Natrons bei —20° und unter vorsichtiger Zugabe des condensirenden Agens die Bildung von Isobutyraldol beobachtet wurde. Weiterhin wurden specielle Versuche unternommen, ob alkoholisches Kali unter gleichen Bedingungen ebenso einwirke. Da dies der Fall war und das gebildete Aldol

Digitized by Google

durch weiteren Zusatz alkoholischen Kalis das Oktoglykol und Isobuttersäure lieferte, war die von Lieben angenommene intermediäre Bildung des Aldols bei der Fossek'schen Reaction experimentell bewiesen.

Der zweite Theil der Urbain'schen Angaben, nach welchen sich, wie oben erwähnt, durch alkoholisches Natron in der Wärme drei neutrale Producte bilden sollen, konnte nicht bestätigt werden, da unter diesen Bedingungen das Oktoglykol neben Aldehyd, der durch Zersetzung des Aldols sich bildet, erhalten wurde. Wir haben in der Folge zu öfteren Malen, eben auf der Suche nach den Urbain'schen Körpern, die Einwirkung 5% alkoholischen Natrons auf den Aldehyd wiederholt und dabei, da Urbain über die Mengenverhältnisse nichts Genaues angibt, diese in weiteren Grenzen variirt.

Auf Grund dieser neuen Versuche können wir dem damals Mitgetheilten Folgendes zufügen: Unter gewissen Condensationsbedingungen — wenn bedeutend weniger Natron zugesetzt wird, als dem Verhältniss 3 Mol. Aldehyd zu 1 Mol. Natriumhydroxyd entspricht — erstarrt das Condensationsproduct, obgleich es fast constant bei dem Siedepunkt des Glykols übergeht, nicht in der Vorlage, sondern bleibt dauernd flüssig. Säet man aber in dieses dicke Öl etwas Glykolkrystalle ein, so scheiden sich alsbald reichlich Krystalle ab, die von der anhaftenden Flüssigkeit durch Absaugen getrennt werden können. Die Krystalle sind Glykol; die Flüssigkeit erweist sich bei näherer Untersuchung als identisch mit dem von Brauchbar und Kohn beschriebenen Isobuttersäureester des Glykols. Ein Gemisch von Glykol und Ester ist nach unseren wiederholt gemachten Erfahrungen durch fractionirte Destillation nicht zu trennen (der Ester siedet bei 240°) und scheidet in den meisten Fällen auch nicht von selbst Glykolkrystalle ab. Es ist also leicht denkbar, dass Urbain dieses fast constant siedende Gemisch als einheitlichen Körper angesehen hat; es dürfte das von ihm beschriebene, von 125—130° (Vacuum) destillirende dicke Öl sein, dem er die Ketolformel

$$[(CH_3)_2 : CH.CHOH.CO.CH : (CH_3)_2]$$

zuschreibt. Wenigstens lassen sich die von Urbain gegebenen experimentellen Belege (Analyse und Moleculargewichtsbestim-

Digitized by Google

mung hat er nicht ausgeführt) mit dieser Annahme in Einklang bringen.

Durch das eben Angeführte ist vielleicht der eine von den drei Urbain'schen Körpern — allerdings in sehr berichtigendem Sinne — aufgeklärt, die Bildung der beiden anderen konnten wir trotz wiederholter darauf hinzielender Versuche nicht bestätigen. Wir müssen die Angaben Urbain's als unrichtig bezeichnen.

Wiederholung der Versuche Perkin's.

Nächst den Arbeiten von Fossek, von deren experimenteller Richtigkeit wir uns wiederholt überzeugt haben, sind die Untersuchungen Perkin's die ausgedehntesten und die am reichsten experimentell belegten. Beide Autoren bedienten sich des alkoholischen Kalis als condensirenden Agens und es liegt anscheinend der einzige Unterschied zwischen dem Verfahren Fossek's und Perkin's darin, dass der Eine mit viel alkoholischem Kali bei gewöhnlicher Temperatur, der Andere mit wenig, sehr verdünntem Kali bei höherer Temperatur condensirt hat. Dennoch sind die Resultate Perkin's von denen Fossek's grundverschieden und mit einander in keinerlei Beziehung zu bringen. Da nun die Experimentalbefunde Fossek's richtig sind, so bleiben für die so auffallenden Widersprüche nur zwei mögliche Erklärungen. Entweder es ist — was ja immerhin denkbar, wenn auch recht unwahrscheinlich — die Wirkung von viel Kali in concentrirter, alkoholischer Lösung eine ganz andere, als die von wenig Kali bei erhöhter Temperatur oder aber es müssen, wenn die Wirkung in beiden Fällen die gleiche oder doch eine ähnliche ist, die Resultate Perkin's in ihrer Gänze unrichtig sein. Denn dann muss zwischen den nach Perkin und nach Fossek erhältlichen Körpern zum mindesten eine Beziehung herrschen, mit anderen Worten: Man darf, nach Perkin arbeitend, eine — vielleicht etwas modificirte — Fossek'sche Reaction erwarten.

Nun ist die Fossek'sche Reaction bekanntlich eine nach der Gleichung

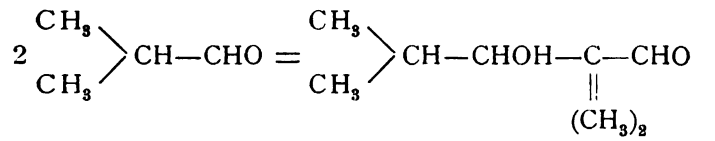
$$3\,C_3H_7.CHO + KOH = C_3H_7COOK + C_8H_{18}O_2$$

Digitized by Google

glatt und fast quantitativ verlaufende Bildung von Isobuttersäure und Oktoglykol aus Isobutyraldehyd. Als einziges Nebenproduct tritt in ganz untergeordneter Menge die Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ auf.

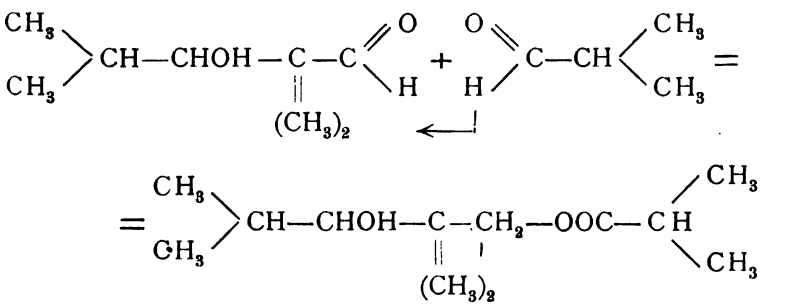
Glykol und Isobuttersäure sind die Endproducte; der Process geht aber sicherlich in mehreren Phasen vor sich. Soweit bis jetzt der Chemismus der Fossek'schen Reaction aufgehellt ist, glauben wir die folgenden drei annehmen zu können:

1. Bildung des Aldols durch Einwirkung des Alkalis (Lieben, Franke)



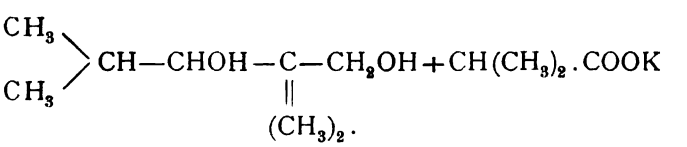
Isobutyraldol.

2. Condensation des gebildeten Aldols mit einem weiteren Moleküle Isobutyraldehyd zu Oktoglykolisobutyrat (Brauchbar und Kohn):



(Oktoglykolisobutyrat).

3. Verseifung des Esters durch das alkoholische Kali zu Glykol und Isobuttersäure



Digitized by Google

Diese letzteren Körper können also nur nach Massgabe des zugesetzten Kalis entstehen. Ist dessen Menge eine geringere, als das Verhältniss $3C_3H_7CHO : 1\,KOH$ fordert, so wird nur der entsprechende Theil des Aldehydes zu Glykol und Isobuttersäure umgesetzt; im Übrigen bleibt die Reaction bei der ersten oder zweiten Phase stehen.[1]

Ist also die Condensation nach Perkin nichts anderes als eine Fossek'sche Reaction mit weniger Alkali als nöthig, so sind die nach der Menge Kali zu berechnenden Mengen Glykol und Isobuttersäure (letztere vielleicht mit ein wenig Oxysäure), ferner Aldol — respective durch Zersetzung desselben Aldehyd — und Ester in wechselnden Mengen zu erwarten. Ist, wie es aber nach Perkin's Mittheilungen den Anschein hat, seine Reaction eine gänzlich verschiedene, dann wird man, wie er ja auch angibt, auf diese Körper nicht stossen, dafür aber die von ihm beschriebenen erhalten.

Um völlig einwandfrei und mit möglichster Schärfe eine endgiltige Entscheidung treffen zu können, haben wir also die Perkin'schen Condensationsversuche Punkt für Punkt seiner Vorschrift folgend, wiederholt, mit genau bestimmter Menge Alkalis arbeitend und die Reactionsproducte, soweit möglich, quantitativ isolirend.

Erste Condensationsmethode Perkin's

(nach welcher er hauptsächlich die von 155—157° destillirende Flüssigkeit erhielt).

42 *g* Isobutyraldehyd wurden in 84 *g* absolutem Alkohol gelöst und dann 22·48 cm^3 alkoholischen Kalis (1 cm^3 = 0·0641 *g* KOH) zugesetzt; die Temperatur stieg hiebei nicht über 30°. Nach einiger Zeit wurden noch 22·6 cm^3 alkoholischen Kalis von derselben Concentration zugefügt, wobei wieder keine

[1] Es muss hier bemerkt werden, dass der Umstand vielleicht gegen die vorgebrachte Interpretation der Fossek'schen Reaction zu sprechen vermag, dass nach unseren Untersuchungen die Condensation in solchen Fällen fast immer schon beim Aldol Halt macht — dies ist auch der Punkt, der erreicht wird, wenn man die Reaction durch gute Kühlung hemmt — während der Ester nur unter Umständen und in geringer Menge auftritt.

Digitized by Google

erhebliche Temperaturerhöhung eintrat. Nach circa 12stündigem Stehen war die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt und der Geruch nach Aldehyd fast vollständig verschwunden. Dann erwärmten wir ungefähr 10 Minuten lang auf 40°, setzten nach dem Abkühlen viel Wasser zu und schüttelten unter sorgfältiger Vermeidung jeglichen Verlustes mit Äther aus. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, um den Alkohol und darin etwa gelöste Kalisalze zu entfernen. Die durch Äther von Neutralproducten befreite wässerige Lösung wurde mit dem Waschwasser vereinigt und eingedampft. Der fast rein weisse Rückstand, der aus den Kalisalzen der bei der Reaction entstandenen Säure bestand, wurde im Toluolbad zum constanten Gewicht (6·672 *g*) getrocknet. Rechnet man das ganze zugesetzte Kali (2·889 *g*) auf isobuttersaures Kali um, so erhält man 6·52 *g*. Es ist also fast quantitativ die dem zugefügten Kali entsprechende Menge Isobuttersäure entstanden.

Wir haben uns übrigens noch überzeugt, dass dieser gewogene Rückstand einerseits keine oder nur ganz geringe Mengen freien Alkalis oder Pottasche enthielt und anderseits durch Destillation der aus dem Salz durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzten Säure ersehen, dass dieselbe — abgesehen von einer verschwindend kleinen Menge höher siedender Substanz — reine Isobuttersäure war. Die Säure $C_{12}H_{22}O_3$ von Perkin erhielten wir nicht.

Die durch Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung hinterliess nach Abdestilliren des Äthers ein dickes Öl, das bei der Destillation im Kohlensäurestrom zum Theil unter 100°, zum Theil von 220—250° ohne einen nennenswerthen Rückstand überging. Eine Zwischenfraction, die dem von Perkin beschriebenen Körper entsprochen hätte, erhielten wir nicht. Der unter 100° siedende Antheil erwies sich durch Geruch und Siedepunkt — er destillirte von 60° bis 70° — als Aldehyd. Die Fraction 220—250° ($14^1/_2$ *g*) erstarrte in der Vorlage nicht vollständig, bestand also nicht ausschliesslich aus Octoglykol.

Wir vermutheten auf Grund früherer Beobachtungen, dass das beigemengte Öl der Isobuttersäureester des Oktoglykols sei, wofür ja auch der Siedepunkt des Gemenges sprach. War

Digitized by Google

unsere Vermuthung richtig, so musste bei Behandlung dieser Fraction mit alkoholischem Kali Isobuttersäure entstehen und als Neutralproduct nur Glykol resultiren. Wir erhielten in der That durch Erwärmen mit alkoholischem Kali ansehnliche Mengen isobuttersaures Kali — die Isobuttersäure wurde durch den Siedepunkt identificirt — und als Neutralproduct Glykol, das vollständig erstarrte.

Zweite Condensationsmethode Perkin's

(nach welcher er die eingangs angeführten, hochsiedenden Producte erhielt).

Das Verfahren unterscheidet sich nur dadurch vom ersten, dass mehr Kali (ungefähr die doppelte Menge) zugesetzt und höher erhitzt wird.

25 *g* Isobutyraldehyd wurden wiederum in der doppelten Menge absoluten Alkohols gelöst und dann circa 4·5 *g* KOH, gelöst in 55 cm^3 absolutem Alkohol, zugesetzt; dabei trat Temperaturerhöhung bis 46° ein. Nach 2stündigem Stehen wurde circa 10 Minuten am kochenden Wasserbade erhitzt und dann genau so, wie im Vorhergehenden die neutralen Producte von den Kalisalzen der entstandenen Säuren getrennt. Der im Toluolbad bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Salzrückstand wog 10·349 *g*. Die Säuren wurden daraus durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Verjagen des Äthers die Isobuttersäure im Vacuum abdestillirt (Siedepunkt 75° bei 20 *mm*). Es hinterblieb ein ganz geringer, braungefärbter und fester Rückstand (ungefähr 0·1 *g*), der, auf einer Thonplatte ausgebreitet, farblos wurde und so nach dem Trocknen im Vacuum den Schmelzpunkt 92° zeigte, also offenbar mit der Oxysäure $C_8H_{16}O_3$ identisch war.

Die schwefelsaure Lösung, die das ganze zugesetzte Kali enthielt, wurde in einer gewogenen Platinschale eingedampft und die Schwefelsäure (zuletzt unter Zusatz von Ammoncarbonat) abgeraucht. Das Gewicht des rückbleibenden Kaliumsulfates betrug 7·04 *g*. Das entspricht 4·53 *g* KOH oder, auf isobuttersaures Kali berechnet, 10·37 *g*. Es ist also wieder in geradezu der berechneten Menge Isobuttersäure entstanden.

Digitized by Google

	Gefunden	Berechnet auf die gefundene Menge K_2SO_4
Isobuttersaures Kali ..	10·349 *g*	10·37 *g*[1]

Bei der Destillation der neutralen Producte im Kohlensäurestrom ging wieder unter 100° Aldehyd, dann, ohne dass eine Zwischenfraction erhalten werden konnte, von 220° bis 224° Glykol über, das in der Vorlage sogleich zu einem compacten, weissen Krystallkuchen erstarrte; das Gewicht desselben betrug 9·35 *g*. Im Kolben hinterblieb ein geringer, etwas gefärbter Rückstand, der bei weiterer Destillation aus dem Luftbade bis 250° vollständig überging. Auch diese Partie (1·9 *g*) erstarrte zu einem fast weissen Krystallkuchen, bestand also auch — wenigstens zum allergrössten Theil — aus Glykol (der etwas zu hohe Siedepunkt lässt sich leicht durch unvermeidliche Überhitzung erklären). Wir haben also im Ganzen 11·25 *g* Glykol erhalten; aus der zugesetzten Kalimenge berechnet sich 11·8 *g*.

Höhere Condensationsproducte waren auch diesmal nicht erhalten worden.

Durch die bisher beschriebenen Versuche wäre unsere Aufgabe als gelöst zu betrachten, insofern als wir die vorliegenden Angaben über Condensation des Isobutyraldehydes durch Alkalien nachgearbeitet und nachgewiesen haben, dass in keinem der beschriebenen Fälle andere, als die von uns bereits früher in ihrer Constitution und gegenseitigen Beziehung aufgehellten Condensationsproducte entstehen, und wir uns sonach berechtigt erachten konnten, die zahlreichen, von anderen Autoren als Condensationsproducte des Isobutyraldehydes beschriebenen Körper nicht als solche anzusehen.

Damit war aber der Widerspruch, in welchem wir uns mit den Ergebnissen der anderen Autoren befanden, nicht aufgeklärt und es musste befremden, dass sich so viele Angaben

[1] Es ist die Übereinstimmung allerdings nicht so glänzend, wie dies auf den ersten Blick scheint. Wir hätten, da ja auch etwas Oxysäure entstanden war, ein wenig mehr als die berechnete Menge finden müssen.

Digitized by Google

in der Literatur über dieses Gebiet vorfinden sollten, die durchwegs experimentell unrichtig erscheinen, insbesondere aber, dass von den verschiedenen Autoren ein Körper vom Siedepunkt 153—156° nicht nur angeführt, sondern von Einigen auch genauer beschrieben wird, der nach unseren Versuchen gar nicht existirt.

Es mussten doch sowohl Pfeiffer, wie Urech, Urbain und Perkin einen solchen Körper in der Hand gehabt haben, sonst hätten sie ihn ja nicht ziemlich übereinstimmend beschreiben können. Anderseits aber hatten wir allen diesen Autoren nachgearbeitet und ihre Vorschriften genau befolgt, ohne je die Fraction 150—160° erhalten zu haben. Es blieb mithin die einzige Möglichkeit, dass das Ausgangsmaterial der früheren Autoren von unserem verschieden sei.

Der Isobutyraldehyd, den wir zu unseren Versuchen verwendeten, war nach dem von Fossek beschriebenen Verfahren aus Isobutylalkohol dargestellt und aus dem festen Polymeren zurückgewonnen, also besonders rein. Jene Autoren geben an, einen auch durch Oxydation von Isobutylalkohol gewonnenen und durch fractionirte Destillation gereinigten Aldehyd verwendet zu haben.

Eine genauere Beschreibung seines Oxydationsverfahrens gibt Perkin. Wir haben uns als Vergleichsmaterial Isobutyraldehyd nach seiner Methode dargestellt. Dieselbe besteht darin, unter gleichzeitigem Abdestilliren des sich bildenden Aldehydes so lange concentrirte Kaliumbichromat-Schwefelsäurelösung in den Alkohol einfliessen zu lassen, bis die Ölschicht im Oxydationskolben verschwindet.[1]

Das Destillat wird mit Chlorcalcium getrocknet, wiederholt fractionirt und das von 60—62° Übergehende verwendet.

Mit dem so bereiteten Aldehyd, den wir im Folgenden zum Unterschied von dem nach Fossek dargestellten Rein-Aldehyd

[1] Es ist dies ein recht ungünstiges Verfahren, um gute Ausbeuten an Aldehyd zu bekommen und steht im directen Gegensatze zu der schönen Methode, die von Lieben und Zeisel für die Darstellung der Aldehyde ausgearbeitet wurde, nämlich der Anwendung von nur der Hälfte der für den zu oxydirenden Alkohol berechneten Menge Oxydationsgemisches, wodurch die so naheliegende Gefahr weitergehender Oxydation möglichst beschränkt erscheint.

Digitized by Google

»Roh-Aldehyd« nennen wollen, haben wir die Perkin'schen Versuche wieder aufgenommen.

I. 70 *g* Rohaldehyd wurden genau in der unter »Erste Condensationsmethode Perkin's« beschriebenen Weise mit alkoholischem Kali behandelt. Die Neutralproducte, die übrigens diesmal viel intensiver gelb gefärbt waren, wurden wie dort mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Trocknen und Verjagen des Äthers im Kohlensäurestrom destillirt. Unter 100° gingen wieder ansehnliche Mengen unveränderten Aldehydes über, dann zwischen 140—180° eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, die weiter fractionirt wurde; die weitaus grössere Menge destillirte von 180° bis über 250°, ohne constanten Siedepunkt zu zeigen. Im Kolben blieb ein bedeutender, harziger Rückstand. Aus der Fraction 140—180° liess sich eine von 148—160° siedende (circa 9 *g*) gewinnen. (Man vergleiche hiezu die unter »Erste Condensationsmethode Perkin's« mit Rein-Aldehyd erhaltenen völlig abweichenden Resultate).

II. 35 *g* Roh-Aldehyd wurden mit alkoholischem Kali genau in der unter »Zweite Condensationsmethode Perkin's« angeführten Weise behandelt. Bei der Destillation der Neutralproducte ging wieder unter 100° Aldehyd, dann von 150—160° sehr wenig über; der weitaus grösste Theil bestand aus hochsiedenden, braungefärbten Condensationsproducten, aus welchen wir durch wiederholte Destillation eine Fraction 225—230° abscheiden konnten. Das meiste ging bei noch höherer Temperatur über, ohne dass ein constanter Siedepunkt beobachtet werden konnte. Es hinterblieb noch ein ansehnlicher, harziger Rückstand, der unter gewöhnlichem Druck nicht unzersetzt destillirt werden konnte. (Man vergleiche hiezu die unter »Zweite Condensationsmethode Perkin's« mit Rein-Aldehyd erhaltenen gänzlich verschiedenen Resultate.)

Es ist fast unglaublich, dass eine, wie man ja meinen sollte, nicht sehr erhebliche Verunreinigung des Ausgangsmateriales — denn der nach Perkin dargestellte Aldehyd sollte mit Rücksicht auf seinen Siedepunkt für rein gehalten werden — einen solchen Einfluss auf den Gang und die Resultate der Condensation üben könne, und es drängt sich die Frage auf, welcher Art diese Verunreinigung sein kann.

Digitized by Google

Die Beantwortung ergab sich schon aus dem weiteren Studium der aus dem Roh-Aldehyd gewonnenen Producte. Wir suchten vorerst, diese mit den Perkin'schen zu identificiren, und vor Allem erweckte die Fraction 150—160° unser Interesse, die den von uns so oft vergeblich gesuchten Körper vom Siedepunkt 154—157° und der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ enthalten und deren genaueres Studium uns endlich Aufschluss geben sollte, warum dieses Condensationsproduct nur aus dem nicht durch Polymerisation gereinigten Aldehyd erhältlich sei. Zunächst war, soweit es die vorliegenden Angaben gestatteten, die Identität mit dem von Perkin beschriebenen Producte festzustellen.

Die aus mehreren Condensationsprocessen gewonnenen Fractionen 148—165° wurden gesammelt und einer sorgfältigen Destillation im Kohlensäurestrom unterworfen, wobei die Hauptmenge von 153—157° überging. Wir können nicht gerade sagen, dass das Product unter Zersetzung in einen flüchtigeren und einen höher siedenden Theil (Perkin) destillirt. Das Flüchtigere, das beim Destilliren der Fraction 148—165° übergeht, ist Isobutyraldehyd, der seine Entstehung auch diesmal der Zersetzung von Aldol verdanken dürfte, das theilweise noch in dieser Fraction enthalten ist. Der Kolbenrückstand nach Abdestilliren bis 160° ist nicht so bedeutend, dass er einen Rückschluss auf directe Zersetzung (eher auf eine hartnäckig anhaftende Verunreinigung) gestatten könnte.

Die so erhaltene Substanz ist eine kaum gelbgefärbte Flüssigkeit von durchdringendem, an die homologen Akroleïne (Methyläthylakroleïn etc.) stark erinnernden Geruch und neutraler Reaction. Sie addirt in Chloroformlösung unter Eiskühlung heftig Brom und verbindet sich mit Natriumbisulfit sehr langsam (dies bemerkt auch Perkin ausdrücklich) zu einem weissen Krystallbrei.

Bei der Elementaranalyse gaben:

I. 0·2439 *g* Substanz..... 0·2276 *g* Wasser und 0·6420 *g* Kohlensäure.

II. 0·1908 *g* Substanz..... 0·1752 *g* Wasser und 0·5011 *g* Kohlensäure.

Digitized by Google

Das entspricht in 100 Theilen:

	I	II
C.....	71·78	71·63
H.....	10·37	10·21

Diese Zahlen stimmen annähernd mit den von Perkin ($C = 72{\cdot}52\%$, $72{\cdot}30\%$; $H = 11{\cdot}24\%$, $11{\cdot}14\%$) mitgetheilten überein; man könnte aus ihnen die Formel

$$C_{12}H_{22}O_2 \quad (C = 72{\cdot}7\%,\ H = 11{\cdot}11\%)$$

oder

$$C_{11}H_{20}O_2 \quad (C = 71{\cdot}2\%,\ H = 10{\cdot}7\%)$$

rechnen. Doch sprach uns schon der niedere Siedepunkt gegen eine so hochmoleculare Verbindung. Wir haben ferner im Laufe unserer Untersuchungen die Erfahrung gemacht, wie überaus schwer es ist, solche ungesättigte Condensationsproducte analysenrein zu erhalten, und dass man daher leicht irregeführt wird, wenn man aus selbst untereinander stimmenden Zahlen von Elementaranalysen dieser Körper Formeln rechnet und aufstellt, ohne für dieselben anderweitige Bestätigung zu erbringen.

So hat der Eine von uns[1] bei der Untersuchung des ungesättigten Aldehydes aus Valeral gezeigt, dass die unwahrscheinlichen Formeln, die für dieses Condensationsproduct aufgestellt waren, sich daraus erklären, dass der Körper so schwer analysenrein zu erhalten ist, und dass man aus den leicht rein zu erhaltenden Derivaten den Rückschluss auf die Zusammensetzung des Körpers machen muss. Dasselbe ist auch hier der Fall. Wir haben, die Formel $C_{12}H_{22}O_2$ oder $C_{11}H_{20}O_2$ für unwahrscheinlich erachtend, die wahre Zusammensetzung des Condensationsproductes aus einem Derivate zu ermitteln gesucht und verwendeten dazu das Oxim. Der Körper reagirt leicht und glatt mit Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in weingeistiger Lösung. Das aus dem Reactionsgemisch isolirte Oxim ist eine wasserhelle, dicke Flüssigkeit von charakteristischem Oximgeruch und dem Siedepunkt 103° bei 15 *mm* Druck.

[1] Kohn, Monatshefte für Chemie, XVII, 135.

Digitized by Google

I. Bei der Verbrennung gaben 0·2286 *g* Substanz 0·2060 *g* Wasser und 0·5524 *g* Kohlensäure.

II. Bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl neutralisirte das aus 0·1753 *g* Substanz entstandene Ammoniak 13·7 *cm*³ $^1/_{10}$-normal Salzsäure.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_7H_{12}=NOH$
	I.	II.	
C	65·91	—	66·14
H	10·01	—	10·23
N	—	10·94	11·02

Nach diesen Zahlen hat der dem analysirten Oxim zu Grunde liegende Körper die Zusammensetzung $C_7H_{12}O$.

Dieses Ergebniss steht nun im Einklang mit Folgendem: Der Körper ist kein Aldehyd: er gibt beim Stehen an der Luft keine Säure, sein Oxim mit Essigsäureanhydrid kein Nitril. Der Jodoformreaction nach, die er sehr deutlich liefert, muss er die Gruppe $CH_3.CHOH.C$ — oder $CH_3CO.C$ — enthalten, ist also wahrscheinlich ein Methylketon.

Dies alles drängt zu dem Schlusse, dass dieses Condensationsproduct nicht aus Isobutyraldehyd allein, sondern durch Condensation von Aldehyd mit Aceton entstanden ist. Anwesenheit von Aceton ist die nothwendige Bedingung zu seiner Bildung und dieses Aceton ist im Rohaldehyd in ausreichender Menge vorhanden.

Es ist schon lange bekannt, dass bei der Oxydation des Isobutylalkohols auch Aceton entsteht,[1] was ja leicht einzusehen ist,

$$(CH_3)_2:CH.CH_2OH+4O=(CH_3)_2:CO+CO_2+2H_2O.$$

Man kann aber die Bildung von Aceton durch vorsichtige Oxydation, wie wir sie nach der Lieben—Zeisel'schen Methode ausführen, einschränken. Dennoch verlieren wir bei der Reinigung unseres Aldehydes durch Überführung in das Polymere

[1] Kraemer, B. VII, 252; Barbaglia, B. VI, 910.

Digitized by Google

und Rückverwandlung — eine Operation, die Fossek eben zur Gewinnung acetonfreien Isobutyraldehydes ausgearbeitet hat — noch sehr erhebliche Mengen (circa 40%), die zweifellos zum Theil auf Rechnung des hiebei abfallenden Acetons zu stellen sind. Nach der Perkin'schen Darstellungsmethode entsteht natürlich viel mehr Aceton und durch fractionirte Destillation lässt sich dasselbe vom Isobutyraldehyd nicht trennen. In der That siedet der von Perkin angewendete Aldehyd (Rohaldehyd) constant bei 61—63°, während der reine Aldehyd um Weniges höher, von 64—65°, übergeht. Nach unseren Erfahrungen schätzen wir die Menge Aceton, die in dem von den anderen Autoren als rein betrachteten Aldehyd noch vorhanden ist, auf 20—25%.

Schon das bis jetzt Erwähnte würde, glauben wir, die Behauptung rechtfertigen, der von früheren Autoren, insbesondere von Perkin als Aldehyd beschriebene Körper $C_{12}H_{22}O_2$ sei das ungesättigte Keton $C_7H_{12}O$, das Isobutylidenaceton (2-Methylhexen-3-on-5)

$$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH-CO-CH_3$$

Trotzdem haben wir nicht unterlassen, noch directe Beweise zu erbringen; wir haben uns durch Mischen von reinem Aldehyd (der die Perkin'schen Reactionen nicht gibt) mit circa 25% Aceton ein Ausgangsmaterial verschafft, das nach unserem Ermessen dem Perkin'schen ziemlich entspricht, und durch Condensation mit alkoholischem Kali thatsächlich genau nach dem Perkin'schen Reactionsverlauf alle seine Fractionen erhalten, ein Versuch, durch welchen auch auf die noch zu besprechenden, höher siedenden Producte einiges Licht geworfen wird.

Bedarf es noch eines letzten Beweises, so liegt er darin, dass von Barbier und Bouveault[1] vor einiger Zeit durch Condensation von Aceton mit Aldehyd das Isobutylidenaceton dargestellt wurde und die Beschreibung, die Barbier und

[1] C. r. 120, 1270.

Digitized by Google

Bouveault von diesem Körper geben, scharf mit unseren Beobachtungen übereinstimmt. Wir haben uns übrigens das Isobutylidenaceton nach Barbier und Bouveault's Verfahren hergestellt und thatsächlich vollkommene Identität mit dem Perkin'schen und unserem Product feststellen können.

Sonach ist kein Zweifel, dass der in der Literatur unter der Formel $C_{12}H_{22}O_2$ oder auch hie und da $C_8H_{14}O$ beschriebene Körper das Isobutylidenaceton (2-Methylhexen-3-on-5) ist. Wir haben nun aus verschiedenen Gründen — nicht zum mindesten, um bei Anlass der Richtigstellung und Ausmerzung falscher Angaben und im Widerspruch mit einem bedeutenden Forscher dem Vorwurf der Leichtfertigkeit vorzubeugen — diesen Körper noch einem genauen Studium unterzogen und werden über die gewonnenen Resultate in einer gesonderten Mittheilung berichten.

Dabei wird sich auch Gelegenheit geben, auf die Derivate dieses Körpers näher einzugehen, die Perkin dargestellt und beschrieben hat, und denen natürlich auch eine andere Zusammensetzung und Constitution zukommt, als ihnen Perkin von der irrthümlichen Auffassung der Stammsubstanz ausgehend, zuschreibt. Wir haben uns über alle diese Derivate Rechenschaft gegeben, die bezüglichen Erklärungen würden uns aber hier zu weit führen.

Wir wenden uns vielmehr den höheren Condensationsproducten zu, deren Bildung Perkin beobachtet hat und für die er die Formeln $C_{16}H_{30}O_3$ (?) $C_{20}H_{36}O_4$, $C_{24}H_{44}O_4$ und $C_{28}H_{48}O_3$ aufstellt.

Einige dieser Formeln gibt Perkin selbst nur als vorläufige an; am genauesten ist noch die Fraction 225—230° untersucht, die den Körper $C_{20}H_{38}O_4$ enthalten soll. Wir haben dieselbe conform den Angaben Perkin's nach sorgfältiger Fractionirung als ein dickes, schwach gelbgefärbtes Öl erhalten. Schon der Siedepunkt dieser Fraction liess uns an Glykol denken, Perkin betont aber ausdrücklich die Verschiedenheit seines Körpers von dem Fossek'schen Glykol. In der That krystallisirt er auch in der Kälte nicht, was uns aber nicht von dem Nichtvorhandensein des Glykols überzeugen konnte. Wir haben — wie bereits erwähnt — wiederholt die Beobachtung gemacht, dass ver-

Digitized by Google

unreinigtes Glykol nicht spontan auskrystallisirt. Wirklich scheidet auch diese Fraction nach der Einsaat eines Glykolsplitterchens reichlich Krystalle ab, die sich, vom dicken Öl getrennt, als Oktoglykol erweisen. Das abgesaugte Öl gibt keine Krystallabscheidung mehr, ist also sicherlich vom Glykol verschieden.

Wir haben so sicher nachgewiesen, dass diese von Perkin für einheitlich aufgefasste und als chemisches Individuum behandelte Fraction ein Gemenge von mindestens zwei verschiedenen Körpern vorstellt.

Somit ist von den Condensationsproducten Perkin's das niederste und genauest untersuchte eine Verbindung von Aldehyd und Aceton, das nächst höhere und noch einigermassen eingehend behandelte ein Gemenge eines Isobutyraldehydderivates mit wahrscheinlich einem Acetonderivate.

Was von den niederen Producten gilt, wird wohl im erhöhten Maasse bei den höheren, von Perkin beschriebenen zutreffen, die kaum etwas anderes sein dürften, als bei gewissen Temperaturen isolirte Fractionen von unscharfem Siedepunkt, die nach Perkin's eigenen Beobachtungen absolut keine Gewähr der Einheitlichkeit bieten. In der That sind die Combinationen, in denen zwei so reactive Körper, wie Isobutyraldehyd und Aceton, durch ein so heftig wirkendes Agens, wie alkoholisches Kali, condensirt, theils jedes für sich, theils miteinander zusammentreten können, so zahlreich, dass diese höheren Fractionen wohl unentwirrbare Gemenge dieser einzelnen Condensationsproducte vorstellen dürften, aus welchen die chemischen Individua zu isoliren und rein darzustellen zu mühsam und fast aussichtslos erscheint.

Wir haben diese hochsiedenden Fractionen einer mehr wie oberflächlichen Untersuchung nicht unterzogen, da wir durch die hier mitgetheilten Versuche den Beweis dafür erbracht glauben, dass alle anderen, als die von uns beschriebenen und untersuchten Condensationsproducte des Isobutyraldehydes aus der Literatur desselben zu streichen sind.

Digitized by Google

Über Condensationsproducte des Phloroglucins und Phloroglucids

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Bei Gelegenheit des Studiums des später zu beschreibenden Acetylphloroglucids konnte ich die Beobachtung machen, dass beim Verseifen desselben sowohl mit Kalilauge, als auch mit Schwefelsäure unter Umständen ein gelbes Product erhalten wird, welches sein Entstehen offenbar einer Condensation des Phloroglucids mit Essigsäure verdankt.

Mit Hilfe der neuerdings publicirten Acetylbestimmungsmethode von Wenzel[1] habe ich es nun versucht, mir Klarheit über die Art der Condensation zu verschaffen, und habe zu diesem Behufe das Studium des Acetylphloroglucids und gleichzeitig auch das des Acetylphloroglucins begonnen.

Was nun das Acetylphloroglucin betrifft, so hat es sich gezeigt, dass man je nach der Concentration der Schwefelsäure und nach der Art des Erhitzens bei der Bestimmung eine grössere oder geringere Einbusse an Essigsäure erleidet. Dabei bildet sich immer mehr oder weniger von dem gelben Condensationsproduct.

Eine systematische Untersuchung führte zu dem Resultat, dass beim Erhitzen im Wasserbade mit einer Schwefelsäure von der Concentration 1 Volumen H_2SO_4 : 1 Volumen H_2O, während einer Stunde die ganze theoretisch geforderte Menge Essigsäure erhalten wird.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

Digitized by Google

Dabei bildet sich aber auch gar kein gelbes Condensationsproduct.

0·529 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 63·6 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_3(OC_2H_3O)_3$
C_2H_3O....	51·7	51·1

Wählt man die Säure stärker und erhitzt höher als auf Wasserbadtemperatur, so erhält man weniger Essigsäure, und gleichzeitig kann man die Bildung des gelben Körpers constatiren. Die Grenze wird erreicht bei einer Concentration von 2 Volumen H_2SO_4:1 Volumen H_2O und bei einer Temperatur von 130—140° während einer Stunde (Versuch I). Der Versuch II wurde mit einer Concentration von 4 Volumen H_2S_4O: 1 Volumen H_2O angestellt, wobei 2 Stunden auf 140—150° erhitzt wurde.

I. 0·3270 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 33·1 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler KOH.

II. 0·3475 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 34·8 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden		$2(C_6H_3(OC_2H_3O)_3)$	
	I	II	$6C_2H_3O$	$5C_2H_3O$
C_2H_3O...	43·5	43·1	51·1	42·6

Beide Versuche ergaben, wie man sieht, fast das gleiche Resultat und zeigen, dass auf je zwei Moleküle Acetylphloroglucin ein Molekül Essigsäure zur Condensation verwendet wird.

Mit Rücksicht darauf, dass ich bisher weder die Condensationsproducte selbst, noch irgend ein Derivat derselben schön krystallisirt erhalten konnte, habe ich mich bestrebt, das Gesetz dieser Condensation auf dem Wege der Acetylbestimmung so sicher und bestimmt als möglich nachzuweisen. Zu diesem Zwecke habe ich das Studium der Acetylderivate des Di- und Monoäthylphloroglucins in Angriff genommen, zumal hier die

Digitized by Google

theoretisch verlangten Differenzen noch grösser sein müssten als beim Acetylphloroglucin selbst.

Das

Acetyldiäthylphloroglucin

habe ich selbst aus Diäthylphloroglucin dargestellt. Dasselbe krystallisirt aus heissem Alkohol in Form schöner, langer weisser Nadeln, welche den constanten Schmelzpunkt 54—55° besitzen. Die Acetylbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

A. Concentration 1 Volumen H_2SO_4 : 2 Volumen H_2O. Wasserbadtemperatur, 2 Stunden.

I. 0·3264 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 14·25 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

B. Concentration 2 Volumen H_2SO_4 : 1 Volumen H_2O. 130—140°, 2 Stunden.

II. 0·5083 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 11·8 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

III. 0·6145 *g* vacuumtrockener Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 14·95 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden			$2[C_6H_3(OC_2H_5)_2(OC_2H_3O)]$	
	I	II	III	$2\,C_2H_3O$	$1\,C_2H_3O$
C_2H_3O....	18·79	9·98	10·46	19·3	9·6

Diese Versuche stimmen in ihren Resultaten mit den Beobachtungen beim Acetylphloroglucin vollkommen überein, so dass auch hier auf zwei Moleküle Phloroglucin ein Molekül Essigsäure bei der Condensation entfällt. In der That konnte ich bei den Versuchen II und III die Bildung eines gelben Körpers beobachten, während die Substanz bei Versuch I fast farblos blieb und aus Diäthylphloroglucin bestand.

Dasselbe Resultat erhielt ich auch bei der Untersuchung des

Monoäthylacetylphloroglucins.

Dieses Präparat verdanke ich der Güte des Herrn Dr. J. Pollak, der es auch zuerst dargestellt hat.[1]

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 745.

Digitized by Google

0·5035 *g* vacuumtrockener Substanz verbrauchten bei der Concentration 2 Volumen H_2SO_4 : 1 Volumen H_2O, (130—140°), 3 Stunden, 31·6 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	$2[C_6H_3(OC_2H_5)(OC_2H_3O)_2]$	
		$4C_2H_3O$	$3C_2H_3O$
C_2H_3O....	26·98	36·13	27·09

Die Condensation der Phloroglucinderivate mit Essigsäure wäre also in der einen Richtung vollkommen eindeutig und klar festgestellt. Es entsteht nun die Frage, ob ausser dieser Condensation der beiden Phloroglucinmoleküle mit Essigsäure nicht noch eine Anhydridbindung zwischen den beiden Phloroglucinresten selbst vor sich ginge. Dies scheint nun allerdings nach den bisher vorliegenden Analysen des gelben Körpers aus Phloroglucin in der That der Fall zu sein. Ich möchte aber jetzt diesen Resultaten noch keinen endgiltigen Werth beimessen, weil fürs Erste diese Körper nur amorph erhalten werden konnten und sie ausserdem nur in saurer Lösung beständig sind, während sie sich in alkalischer oder neutraler Lösung zu zersetzen scheinen.

Ein weiterer Wahrscheinlichkeitsbeweis für die Anhydridbindung ist durch den Umstand gegeben, dass bei der Zersetzung des Condensationsproductes aus Phloroglucin mit Alkalien niemals Phloroglucin erhalten wurde. Man erhält dabei einen Körper, welcher dem äusseren Habitus nach als Phloroglucid betrachtet werden könnte. Die Identität beider Körper ist sehr wahrscheinlich, sie ist aber noch nicht ganz sicher festgestellt worden.

Als Typus dieser Verbindungen wäre daher die Condensation zweier Phloroglucinreste mittelst einer Essigsäuregruppe und ausserdem eine Anhydrisirung innerhalb der beiden Phloroglucinreste zu betrachten. Da nun im Phloroglucid eine Anhydrisirung bereits stattgefunden hat, so müsste man von diesem Gesichtspunkte aus erwarten, dass beim Phloroglucid die eventuelle Condensation derart vor sich geht, dass nur ein Molekül mit einem Moleküle Essigsäure reagirt. Es würde aber aus diesem Umstande noch keineswegs die Identität der

Digitized by Google

beiden Condensationsproducte aus Phloroglucin und Phloroglucid, folgen da sich dieselben ja in der Art der Condensation oder Anhydrisation unterscheiden können.

Ein genaues Studium des Acetylphloroglucids hat nun das Resultat ergeben, dass die Condensation in der That so vor sich geht, wie vorauszusehen war.

Diese Untersuchung hat aber ausserdem bis zur Evidenz gezeigt, dass das Phloroglucid keineswegs ein einfaches Anhydrid des Phloroglucins darstellt, insofern als es fünf Hydroxyle besitzen muss. Es muss also dementsprechend zwischen den beiden Phloroglucinresten Kohlenstoffbindung angenommen werden. Dies ist um so interessanter, als nach den bisherigen Beobachtungen anderer Forscher das Phloroglucid jedenfalls kein Diphenylderivat hätte sein sollen.

Das verwendete Phloroglucid wurde aus Phloroglucin mit concentrirter Salzsäure dargestellt und zeigte alle Eigenschafren desselben. Es wurde auf gewöhnliche Weise mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat behandelt und die mit Wasser ausgeschiedene Substanz aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylproduct fällt aus heissem Alkohol, wenn die Lösung concentrirt ist, ölig, erstarrt aber sehr bald zu kleinen körnigen Nadeln. Wenn die Lösung verdünnter ist, fällt der Körper sofort krystallinisch aus.

Der Schmelzpunkt liegt constant bei 105—107° C. uncorrigirt.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes Resultat:

I. 0·1977 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4290 *g* Kohlensäure und 0·0830 *g* Wasser.

II. 0·1919 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·4179 *g* Kohlensäure und 0·0844 *g* Wasser.

III. 0·2364 *g* bei 100° getrockneter Substanz gaben 0·5140 *g* Kohlensäure und 0·0993 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	59·18	59·39	59·31
H	4·67	4·88	4·67

Digitized by Google

Diese Daten können, wie folgende Zusammenstellung zeigen soll, über die Zahl der Acetylgruppen keinen Aufschluss geben. Es verlangen nämlich:

	$C_{12}H_6O(OC_2H_3O)_4$	$C_{12}H_5(OC_2H_3O)_5$
C	59·70	59·45
H	4·48	4·50

Mit überschüssigen Alkalien lässt sich das Acetylphloroglucid verseifen, und man erhält das Phloroglucid wieder zurück. Die Zahl der Acetylgruppen lässt sich aber auf diesem Wege nicht bestimmen.

Diese Bestimmung lässt sich aber ganz leicht nach der Wenzel'schen Methode vornehmen. Dabei konnte aber ausserdem noch constatirt werden, dass bei der Bildung des gelben Körpers aus Acetylphloroglucid sich ein Phloroglucidrest mit einem Molekül Essigsäure condensirt.

Die Resultate bei den Acetylbestimmungen waren folgende:

A. Concentration 1 Volumen H_2SO_4 : 3 Volumen H_2O. Wasserbadtemperatur, 2 Stunden.

I. 0·3463 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 39·4 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

II. 0·2900 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 32·6 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

B. Concentration 2 Volumen H_2SO_4 : 1 Volumen H_2O. 120—130° 1 Stunde.

III. 0·4230 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 38·3 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

C. Concentration 3 Volumen H_2SO_4 : 1 Volumen H_2O. 120—150°, 2 Stunden.

IV. 0·3945 *g* bei 100° getrockneter Substanz neutralisirten nach dem Verseifen 35·2 *cm*³ $^1/_{10}$-normaler Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden				$C_{12}H_5(OC_2H_3O)_5$	
	I	II	III	IV	$5C_2H_3O$	$4C_2H_3O$
C_2H_3O	48·9	48·4	38·9	38·3	48·4	38·7

Digitized by Google

Es bedarf wohl keiner Erwähnung, dass das Verseifungsproduct bei I und II Phloroglucid, bei III und IV das gelbe Condensationsproduct war.

Wir haben also bei der Condensation das Resultat constatiren können, welches wir mit Rücksicht auf die Erfahrungen beim Phloroglucin erwarten durften. Anderseits erlaubt die Thatsache, dass fünf Hydroxylgruppen im Phloroglucid nachgewiesen werden können, directe Schlüsse auf die Constitution desselben. In letzter Zeit habe ich auch ein Äthylderivat des Phloroglucids dargestellt, und will ich das Studium desselben noch weiter verfolgen, um die Art der Kohlenstoffbindung im Phloroglucid vollkommen aufklären zu können.

Die Condensation des Phloroglucins mit sauren Radicalen bei Gegenwart von Schwefelsäure lässt sich, wie mir vorläufige Versuche gezeigt haben, sehr leicht variiren. Ähnlich wie Essigsäure reagiren Monobromessigsäure und Glycolsäure, wenn auch vielleicht nicht so quantitativ. Benzoylphloroglucin lieferte bis jetzt ein negatives Resultat. Ich werde diese Combinationen weiter verfolgen, um dabei möglicherweise Derivate zu erhalten, welche besser zu studiren sind als die bisher erhaltenen Condensationsproducte.

Es ergibt sich aber auch die Nothwendigkeit, andere Producte in den Kreis unserer Beobachtungen zu ziehen. Es sind dies das Triphloroglucin und das Triresorcin von Hesse.[1] Diese Körper wurden erhalten durch Behandeln von Phloroglucin, respective Resorcin mit Salzsäure, welche mit Essigsäure verdünnt worden war. Ein directer Beweis dafür, dass bei der Bildung dieses Körpers die Essigsäure nicht betheiligt ist, ist von Hesse nicht geführt worden. Nachdem nun das Triphloroglucin in gewisser Beziehung eine grosse Ähnlichkeit mit meinem Condensationsproduct zeigt, gedenke ich diesen Körper neuerdings zu untersuchen, um vielleicht doch einen Essigsäurerest constatiren zu können. Dabei verhehle ich mir die Schwierigkeiten eines derartigen Nachweises speciell beim

---

[1] Ann. Ch. Pharm., 276, S. 336 und 289, S. 61.

Digitized by Google

Phloroglucin keineswegs, da ja Phloroglucin selbst bei vielen Reactionen Essigsäure als Zersetzungsproduct liefert. Die Entscheidung wird sich auch viel leichter beim Triresorcin treffen lassen, zumal dasselbe nach Hesse fast durchwegs krystallisirte Derivate liefert. Das Studium dieses Körpers will ich auch vorerst in Angriff nehmen und ersuche, das in dieser Mittheilung in Kürze skizzirte Arbeitsgebiet mir für einige Zeit zu überlassen.

Digitized by Google

Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid

von

Dr. **Ernst Murmann** in Wien.

Die Bestimmung des Zinks und Mangans durch Ausfällen als Schwefelverbindungen und Glühen des Niederschlages im Wasserstoffstrom gibt zwar sehr genaue Resultate, gleichwohl ist diese Methode wegen der Schwierigkeit, ein klares Filtrat zu erhalten und der langen Dauer des Filtrirens und Auswaschens wenig angewendet.

Durch zwei Kunstgriffe ist es mir gelungen, bedeutend rascher und sicherer zum Ziel zu gelangen. Erstens fälle ich nach Zusatz von Quecksilberchloridlösung, und zweitens wende ich zum Aufsaugen des Niederschlages einen »Rohrtiegel« an. Durch den mitausgefällten Niederschlag von schwarzem Schwefelquecksilber wird das fein vertheilte Zink- oder Mangansulfid mitgerissen und erhält so die Eigenschaft, sich rasch abzusetzen, klar zu filtriren und beim vorschriftsmässigen Auswaschen viel schwerer wieder durch das Filter zu gehen. Auch ist der Niederschlag dadurch viel leichter sichtbar und durch die Menge des Quecksilbersulfides so vermehrt, dass wägbare Verluste an Zink oder Mangan kaum eintreten können. Das Quecksilbersulfid verflüchtigt sich beim späteren Glühen leicht und vollständig.

Bei kleinen Mengen Niederschlag empfiehlt es sich, die Poren des Filters durch etwas warm gefälltes und durch Decantiren ausgewaschenes Quecksilbersulfid zu verkleinern.

Bezüglich des Rohrtiegels sei hier auf die gleichzeitig erschienene Notiz verwiesen.[1]

[1] Ein neuer Tiegel, der »Rohrtiegel«.

Digitized by Google

Zum Beweise der Brauchbarkeit des Verfahrens führe ich hier mehrere Beleganalysen an.

A. Zinkbestimmung.

0·4278 *g* Messing waren zusammengesetzt aus 57·97% Kupfer, 0·14% Blei (elektrolytisch bestimmt) und 1·10% Eisen. Aus der zurückgebliebenen Lösung wurden nach Zusatz von 10 cm^3 concentrirter Quecksilberchloridlösung Zink und Quecksilber durch Schwefelammon gefällt, nach kurzer Zeit filtrirt, der Niederschlag getrocknet und im Wasserstoffstrom geglüht.

Erhalten: 0·2585 *g* Zn S, entsprechend 40·55 Zink, Summe 99·76%.

B. Manganbestimmung.

Hiebei ergab sich der grosse Vortheil, dass kleine Mangan-mengen mit Sicherheit sofort und nicht erst nach tagelangem Stehen filtrirt werden konnten.

0·32 *g* $KMnO_4$ wurden zu 1 *l* gelöst und davon verwendet:

1. 10 cm^3 = 0·0032 *g* $KMnO_4$, entsprechend 0·0011 *g* Mangan. Diese Manganlösung wurde auf 1 *l* verdünnt, 10 cm^3 gesättigte Chlorammoniumlösung und 5 cm^3 Ammoniumnitratlösung dazu gegeben (um möglichst gleiche Verhältnisse zu schaffen, wie sie bei der Ausfällung des Mangans bei Eisenanalysen obwalten), mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure angesäuert, dann erst mit Schwefelwasserstoff reducirt und mit Schwefelammon versetzt, dann unter lebhaftem Umrühren 3 cm^3 gesättigter Quecksilberchloridlösung zugesetzt, nach dem Absetzen durch einen Rohrtiegel filtrirt, getrocknet und im Wasserstoffstom geglüht.

Resultat: 0·0021 *g* Mn S, entsprechend 0·0013 *g* Mangan.

2. 20 cm^3 auf 1·2 *l* verdünnt und auf dieselbe Weise gefällt und filtrirt. Angewendet 0·0022 *g* Mangan.

Resultat: 0·0046 *g* Mn S, entsprechend 0·0029 *g* Mangan.

Weniger gut ist es, bereits gefälltes ausgewaschenes Quecksilbersulfid in die schon gefällte Lösung einzurühren.

Ausser bei Zink und Mangan habe ich den Zusatz von Quecksilbersulfid auch mit gutem Erfolg beim Zinnoxydhydrat versucht, und ich zweifle nicht, dass sich dieses einfache Mittel auch in vielen anderen Fällen bewähren wird.

Digitized by Google

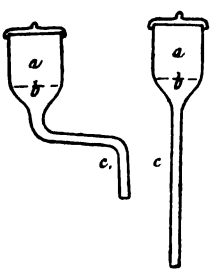
Ein neuer Tiegel, der „Rohrtiegel"

von

Dr. **Ernst Murmann** in Wien.

(Mit 1 Textfigur.)

Der neu erfundene »Rohrtiegel« besteht aus einem Tiegel *(a)* mit Siebboden (nach Art des Groch'schen) und angesetzter geraden *(c)* oder gebogener (c_1) Röhre. Dazu gehört noch eine Siebplatte, etwas kleiner als der Boden *b*, und ein einfacher Tiegeldeckel.



Der Zweck des Rohrtiegels ist, bei chemischen Arbeiten Niederschläge abzufiltriren, insbesondere auch dieselben nach dem Trocknen direct in einem beliebigen, durch das Rohr *c* und *c* zugeleiteten Gase erhitzen zu können, ohne dass die Luft Zutritt hat.

Zu diesem Ende wird zwischen dem Siebboden und der Siebplatte eine Filtrirschichte aus Asbest hergestellt (genau so, wie beim Gooch-Tiegel) und das Rohr in den Stoppel der Filtrirflasche gesteckt.

Diese Tiegelform wurde mit Erfolg schon bei sehr vielen Bestimmungen angewendet, so z. B. bei Barium- und Bleisulfat, bei Schwefelantimon, Schwefelkupfer, Chlorsilber, Eisen-, Nickel-, Cobalt-, Aluminium-, Manganhydroxyd, Zinnoxydhydrat, Wolframsäure und insbesondere, wie des Näheren in der gleichzeitig veröffentlichten Arbeit[1] beschrieben ist, bei Zink- und Mangansulfat.

Dieser Tiegel kann durch die Firma Lenoir & Forster, Wien, IV., Waaggasse 5 bezogen werden.

[1] Bemerkungen zur Bestimmung des Zinks und Mangans als Sulfid.

Digitized by Google

Zur Kenntniss des Strophanthins

(I. Mittheilung)

von

Leopold Kohn und **Victor Kulisch.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Mit dem Namen »Strophanthin« bezeichnet man den wirksamen Bestandtheil aus den Samen der *Strophanthus*-Pflanze. Diese klimmenden Gewächse, die zu der Familie der Apocynaceen gehören, sind im tropischen Afrika heimisch und werden dortselbst von den Eingeborenen als Material zur Herstellung furchtbarer Pfeilgifte verwendet. Nach ihrem Fundorte wird eine grössere Zahl — nach Holmes[1] über 20 — verschiedener Species unterschieden, von denen die Arten *Strophanthus hispidus* D. C. in Westafrika, aus deren Samen das Iné-Pfeilgift bereitet wird, *Strophanthus Kombé* Oliv. in Ostafrika, Material des Kombé-Giftes, und *Strophanthus glaber* von Gabün die verbreitetsten sind. Bald nachdem die ersten Nachrichten über diese Pfeilgifte — in den Sechziger Jahren — durch Livingstone nach Europa gelangt waren, wurde versucht, die *Strophanthus*-Samen in den Arzneischatz einzuführen. In der That erweist sich die aus den *Strophanthus*-Samen erzeugte Tinctur als überaus mächtiges Herzgift, das aber in sehr geringen Dosen ein den *Digitalis*-Präparaten an Wirksamkeit nicht nachstehendes Mittel darstellt, durch das Anregung des Herzmuskels und so Steigerung der Herzthätigkeit hervorgerufen werden kann.

[1] Pharm. Journ., 23, 868.

Digitized by Google

Allerdings erweisen sich die aus den verschiedenen Samensorten dargestellten Tincturen verschieden wirksam. Von den Händlern wird wohl hauptsächlich Samen von *Strophanthus Kombé* und *hispidus* importirt, doch dürften auch manchmal andere Varietäten unterlaufen und wohl auch gelegentlich directe Verfälschungen mit ähnlichen, aber minderwerthigen Droguen vorkommen. Das österreichische, wie auch das deutsche Arzneigesetz bestimmen für die Anfertigung der *Strophanthus*-Tincturen die Verwendung von *Kombé*- oder *hispidus*-Samen. Von einander werden diese beiden Sorten gewöhnlich dadurch unterschieden, dass die grünen Samen auf *Kombé*, die kleinen braunen auf *hispidus* zurückgeführt werden. Auch werden als Unterscheidungsmerkmal die Farbenreactionen gegen concentrirte Schwefelsäure verwendet, mit der *Kombé*-Samen eine grüne, der *hispidus*-Samen eine rothe Färbung gibt. Es ist aber sehr fraglich, ob diese beiden Unterscheidungen wirklich ganz verlässlich sind. Eine sichere Unterscheidung oder ganz genaue Trennung eines *hispidus*-Samens aus einem käuflichen *Kombé*-Samen oder umgekehrt dürfte jedenfalls nur auf Grund einer sehr sorgfältigen Mikroskopie möglich sein.[1]

Was die chemische Beschaffenheit des wirksamen Bestandtheiles des *Strophanthus*-Samens anlangt, so lagen bis in jüngster Zeit darüber nur dürftige Angaben vor. Neben einigen nebensächlichen oder ganz unbedeutenden Notizen (von Gerrard, Catillon, Elborne, Adrian und Badet) waren nur drei etwas eingehendere Mittheilungen über Isolirung und Eigenschaften dieses wirksamen Bestandtheiles des »Strophanthins« gemacht worden:

Hardy und Gallois[2] zogen den von den Federkronen befreiten pulverisirten Samen von *Strophanthus hispidus* mit salzsäurehältigem Alkohol (ausgehend von der Annahme, das Strophanthin sei ein Alkaloid) aus und erhielten so nach Versetzen mit Wasser und Einengen im Vacuum einen Körper, den sie »Strophanthin« nannten und als farblose, in Wasser

---

[1] Vergleiche hiezu die im Folgenden citirten Angaben des Pharmacologen Hockauf.

C r, 84, 216.

Digitized by Google

und Alkohol lösliche Krystalle beschrieben. Der Körper erwies sich nicht als Alkaloid — er war stickstofffrei und zeigte neutrale Reaction —, sondern als ein Glykosid von grosser Giftwirkung.

Fraser[1] vermeidet im Hinblick auf den Glykosidcharakter des Strophanthins bei der Isolirung desselben aus dem Samen jegliche Säure. Von *Kombé*-Samen ausgehend, extrahirt er denselben mit Alkohol, löst den verdunsteten Auszug in Wasser, fällt das Glykosid mit Gerbsäure und zerlegt das gebildete Tannat mit frisch bereitetem Bleihydrat. Dann zieht er nochmals mit Alkohol aus und fällt aus dieser Lösung das Strophanthin durch viel Äther. So erhält er ein weisses, krystallinisches Product, dem er die Zusammensetzung $C_{16}H_{26}O_8$, später $C_{20}H_{34}O_{10}$ zuschreibt, entsprechend den gefundenen Elementarzahlen (im Mittel C 55·55%, H 7·6%). Er spricht den Körper als Glykosid an, das mit verdünnten Säuren sehr leicht in das unlösliche Spaltungsproduct »Strophanthidin« und in eine gährungsfähige Glykose zerfalle. In Anbetracht dieser leichten Spaltbarkeit glaubt Fraser, dass das Präparat von Hardy und Gallois nicht das »Strophanthin«, sondern schon das »Strophanthidin« vorstelle.

Von den Fraser'schen Angaben weichen die Mittheilungen von Arnaud[2] ziemlich ab. Dieser Autor ist gleichfalls von *Kombé*-Samen ausgegangen, hat aber aus ihm das Strophanthin auf eine etwas andere Art isolirt. Er extrahirt mit verdünntem Alkohol, filtrirt, concentrirt das Filtrat, hebt Öle und Harze ab und fällt dann mit Bleisubacetat und Bleioxyd in der Wärme. Dann filtrirt er, entbleit das Filtrat durch Schwefelwasserstoff und lässt aus der wässerigen Lösung das Strophanthin sich abscheiden. Er beschreibt es als weisse, geruchlose, concentrisch gruppirte Krystallblättchen, die mit 1 Mol. H_2O krystallisiren und getrocknet der Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ (gefunden im Mittel: C 60·54, H 8·00%) entsprechen. Nach ihm ist es rechtsdrehend: $\alpha_{(D)}$ für die 2·3% Lösung $= +30°$. Über den Glykosidcharakter spricht sich Arnaud nicht näher aus.

---

[1] Pharm. Journ. Trans., 16, 109; 18, 6, 69; 20, 328.

[2] C. r., 107, 181, 1182.

Digitized by Google

Endlich mag erwähnt werden, dass von demselben Autor aus der Varietät *Strophanthus glaber* ein Glykosid von der Formel $C_{30}H_{46}O_{12}+H_2O$ abgeschieden wurde, das sich mit dem aus dem Ouabaïo-Holze stammenden Ouabaïn identisch erwies. Dieses Glykosid gibt bei der Hydrolyse Rhamnose und den Körper $C_{24}H_{36}O_8$.

Diese dürftigen und widersprechenden Angaben über das Strophanthin haben uns vor längerer Zeit veranlasst, das Studium dieses Pflanzenstoffes aufzunehmen. Wir wählten guten käuflichen *Kombé*-Samen als Ausgangsmaterial und isolirten aus demselben das Strophanthin nach einem dem Arnaud'schen nahestehenden Verfahren. Es gelang uns dasselbe vollkommen stickstofffrei und in hübschem krystallinischen Zustande zu erhalten. Die elementaranalytischen Werthe entsprachen der Formel Arnaud's: $C_{31}H_{48}O_{12}$. Identisch mit unserem Strophanthin erwies sich auch ein von Merck als »Strophanthin cryst.« aus *Kombé*-Samen bezogenes hübsches Präparat. Bei der durch Säuren leicht zu bewirkenden Spaltung konnten wir neben dem gut krystallisirenden »Strophanthidin« nur ein Gemenge wasserlöslicher Spaltproducte erhalten, in dem wir eine Glucose nicht nachzuweisen vermochten. Diese vorläufigen Resultate sahen wir uns vor mehren Monaten[1] gezwungen zu publiciren, als Thoms die Absicht ankündigte,[2] das Strophanthin, und zwar zunächst das aus »*hispidus*« einem Studium zu unterziehen. Thoms hat sich bei der Isolirung und Reindarstellung des Strophanthins — nach Fraser — der Mühe unterzogen, die dabei als Verunreinigungen abfallenden stickstoffhaltigen Bestandtheile abzuscheiden, rein darzustellen und ihre Natur aufzuklären. Es gelang ihm sowohl aus *hispidus*-, wie aus *Kombé*-Samen[3] zwei Basen zu isoliren, die er in eleganter Weise mit Cholin und Trigonellin zu identificiren vermochte.

Veranlasst durch die Mittheilung von Thoms hat auch Fr. Feist Kenntniss[4] von ausgedehnteren Untersuchungen

[1] Ber. 31, 515.
[2] Ebenda, 271 f.
[3] Ebenda, 404.
[4] Ebenda, 534 f.

Digitized by Google

über das Strophanthin gegeben. Seine nur vorläufig gehaltene Mittheilung enthält schon eine reiche Fülle experimentellen Materials, das einen Aufwand an Mühe und Geschick repräsentirt, den wir, die wir die Sprödigkeit der Materie kennen, wohl vollauf zu würdigen verstehen. Wir wollen vorderhand nicht auf die Details der Feist'schen Arbeit, z. B. auf seine Versuche zur Ermittlung der Constitution eingehen, da schon in den Hauptpunkten keine Übereinstimmung zwischen den Feist'schen Angaben und unseren Beobachtungen herrscht. Feist hat, das Strophanthin nicht selbst dargestellt, sondern es als »*Kombé*-Strophanthin« von technischer Seite bezogen. Die Elementarzahlen, die ihm dieses, von ihm wohl weiter gereinigte Präparat liefert, nähern sich sehr den Fraser'schen Zahlen — gefunden für das trockene Strophanthin im Mittel C 55·88%, H 7·33% — stehen also von unseren — und den Arnaud'schen — sehr weit ab. Übereinstimmend mit uns hat Feist bei der Spaltung des Strophanthins das Entstehen von Glucose nicht constatiren können; für das unlösliche Spaltungsproduct »Strophanthidin« gibt Feist aber wieder Zahlen, die gegen die von uns ermittelten, so wie die Muttersubstanz, ein Minus von circa 5% im Kohlenstoff und $^1/_2$% im Wasserstoff aufweisen. Feist hat sich das Studium des Strophanthins und insbesondere den Abbau des Strophanthidins, bezüglich dessen seine Versuche schon weiter vorgeschritten waren, vorbehalten. Nun hatte es aber doch den Anschein, dass Feist und wir verschiedene Körper in Händen haben, denn bei Differenzen wie den angegebenen können wohl analytische Irrthümer auf der einen oder anderen Seite für ausgeschlossen gelten. Anderseits hat Feist wiederholt — und wir haben genau die gleiche Erfahrung gemacht — die besondere Schwierigkeit der Analyse dieser Substanzen betont und wiesen unsere Producte so vielfache Ähnlichkeit auf, dass, besonders bei der Identität des Ausgangsmaterials, eine Identität dieser »Strophanthine« oder aber ihrer Spaltungsproducte wieder nicht unmöglich erschien.

Wir haben uns daher mit Herrn Dr. Feist brieflich dahin verständigt, dass vor Allem die Frage der Identität oder Verschiedenheit unserer Präparate zu sicherer Entscheidung zu

Digitized by Google

bringen sei, dass bei sich ergebender Identität des »Strophanthins« oder »Strophanthidins« der Abbau derselben Herrn Dr. Feist überlassen bleibe, wogegen wir natürlich, bei eventueller Verschiedenheit der Producte, die Untersuchung unserer Körper ungestört fortzuführen uns berechtigt erachten.

Unsere Untersuchungen haben uns dazu geführt, sowohl unser »Strophanthin«, als »Strophanthidin« für unzweifelhaft verschieden von den Feist'schen Körpern anzusehen. Wir geben in dieser Mittheilung nur das experimentelle Material, das uns zu diesem Schlusse drängt, um uns dadurch ungestörtes Fortarbeiten zu sichern. Anderweitigen Versuchen oder Speculationen wollen wir hier noch nicht Raum gewähren, denn erst das eingehendere Studium dieses so complicirten Pflanzenstoffes — das wir uns hiemit vorbehalten — wird erlauben, selbst nur unter den verschiedenen jetzt noch möglich erscheinenden Formeln eine mehr wie willkürliche Auswahl zu treffen. Ebensowenig können wir schon mit Sicherheit aussprechen, wieso Feist und wir verschiedene Körper in Händen haben, noch weniger über die — jedenfalls herrschenden — Beziehungen unserer Strophanthine uns Muthmassungen gestatten, für die erst ein beiderseits weiter vorgeschrittenes Studium der Derivate Anhaltspunkte geben wird.

Herr Prof. Thoms, der auch Strophanthin rein darstellt, wird wohl bald in der Lage sein, mitzutheilen, ob er das Feist-Fraser'sche oder das unsere — Arnaud'sche — oder vielleicht gar ein drittes von beiden verschiedenes Strophanthin gewonnen hat. In dem letzteren Falle wird man wohl auch von seiner Seite weitere Beiträge zu dieser interessanten Frage erwarten dürfen.

Darstellung und Eigenschaften des Strophanthins.

Als Ausgangsmaterial diente uns, wie erwähnt, guter käuflicher »*Kombé*-Samen«.[1]

Herr Dr. Josef Hockauf, Assistent am pharmacologischen Institut der Wiener Universität, der über unsere Bitte den Samen freundlichst einer pharmacognostischen Untersuchung unterzogen hat, wofür wir ihm auch an dieser Stelle bestens danken, theilt uns mit, dass die untersuchte Drogue vollkommen

[1] Betreffs der im Folgenden berührten Samenfrage siehe die Nachschrift.

Digitized by Google

mit der Beschreibung übereinstimmt, die A. Vogl in seiner Pharmacognosie (p. 198) von »Semen Strophanthi« gibt. Die Unterscheidung betreffend, ob Samen von *Strophanthus hispidus* D. C oder von *Strophanthus Kombé* Ol. vorliege, so sei zu bemerken, dass Oliver, der die Varietät *Strophanthus Kombé* aufgestellt hat und die Abbildung in Hooker's Icones Plantarum No. 4 (1870), tab. 1098 gab, später diese Form mit *Strophanthus hispidus* D. C. vereinigte. Wenn durch sehr genaue Mikroskopie herauszufindende Unterschiede zwischen diesen Samensorten doch bestehen, so könne eine Entscheidung, ob »*hispidus*« oder »*Kombé*«, nur durch sorgfältigen Vergleich mit ganz einwandsfreien, nach Fundort und Herkunft völlig sichergestellten Museal-präparaten getroffen werden, zu dem ihm das Material mangle.«

Nach den gewöhnlichen Unterscheidungsreactionen musste unser Samen als *Kombé*-Samen bezeichnet werden. Er war grün, gab mit concentrirter Schwefelsäure sofort smaragdgrüne Färbung. Dennoch gab das aus diesem Samen dargestellte »Strophanthin« mit concentrirter Schwefelsäure eine dunkelrothe Färbung, die erst beim Verdünnen in Grün umschlägt. Genau die gleiche Farbenreaction gab auch das von Merck bezogene, wie die Firma mittheilte, aus *Kombé*-Samen dargestellte Strophanthin. Endlich scheint unser Ausgangsmaterial, nach der Identität der »Strophanthine« zu schliessen, auch identisch mit dem von Arnaud verwendeten »*Kombé*-Samen« zu sein.

Bei der Isolirung des »Strophanthins« aus dem Samen schlossen wir uns der Arnaud'schen Darstellungsweise an:

Die Samen wurden vom langgestielten fedrigen Schopfe sorgfältig befreit, möglichst fein zerstossen und dann zwecks Entfernung der fetten Öle und Harze im Soxleth'schen Apparat durchgreifend mit Petroläther extrahirt, hierauf getrocknet und dann mit 70%igem Alkohol bis zur Erschöpfung ausgezogen. Die filtrirten alkoholischen Extracte wurden mit basischem Bleiacetat und Bleihydroxyd gefällt, filtrirt, das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit, das fast farblose Filtrat vom Schwefelblei im Vacuum eingeengt. Hiebei hinterblieb das Roh-Strophanthin in verhältnissmässig hübschem Zustande und konnte durch mehrfaches Aufnehmen, Filtriren und Abdunstenlassen in mikrokrystallinischer Form erhalten werden. Die

Digitized by Google

Ausbeute stellte sich auf etwa 0·3—0·5%. Zur vollständigen Reinigung erwies sich mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser am vortheilhaftesten. Die von Elborne empfohlene Umkrystallisation aus Amylalkohol haben wir nicht für gut befunden, da das Strophanthin dann kaum vom Amylalkohol zu befreien ist, wie ja auch das Wasser aus dem aus Wasser abgeschiedenen Producte schwer völlig entweicht.

Unser so erhaltenes Präparat war rein weiss, zeigte unter dem Mikroskop krystallinische Structur, hatte neutrale Reaction und war gänzlich stickstofffrei.

0·3852 *g* Substanz gaben nach Dumas nur Spuren unabsorbirten Gases.

Es reducirt Fehling'sche Lösung auch nicht beim Erwärmen und erweist sich als optisch inactiv.

Die 2·8646% Lösung zeigte im Laurent'schen Apparat eine — innerhalb die Fehlergrenzen fallende — minimale Drehung nach links.

Arnaud's »Strophanthin« ist rechtsdrehend, Feist's Präparat ist inactiv.

Das Strophanthin erweist sich als sehr hygroskopisch. Es nimmt nicht nur Wasser beim Abdunsten mit, sondern absorbirt auch sehr rasch — ohne zu zerfliessen — Luftfeuchtigkeit, die es dann schwer abgibt. Solch' wasserhaltiges Strophanthin schmilzt schon gegen 100°. Überhaupt ist die Ermittelung des Schmelzpunktes des Strophanthins nicht unschwer. Abgesehen davon, dass ein Gehalt an Feuchtigkeit, wie er sich beim Arbeiten nur schwer vermeiden lässt, den Schmelzpunkt sehr hinabdrückt, zeigt das Strophanthin auch die Eigenschaft, noch vor dem Schmelzen in der Capillare — auch der geschlossenen — hinauf zu wandern und sich in so kleine discrete Theilchen zu zerlegen, dass eine exacte Schmelzpunktsbestimmung fast unmöglich wird. Mit allem Vorbehalt müssen wir als Mittel zahlreicher Beobachtungen für das sorgfältig getrocknete Strophanthin 179° angeben.

Feist gibt für sein schwefelsäuretrockenes Strophanthin, dessen Hygroskopicität er gleichfalls hervorhebt, 170° an.

Unter solchen Umständen sind die Schwierigkeiten bei der Analyse nicht geringe. Die folgenden Zahlen beziehen sich auf

Digitized by Google

mehrmals umkrystallisirtes Strophanthin unserer Darstellung, das entweder im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz oder im Toluolbade bei 105—109° durch einige Stunden getrocknet war.

I. 0·2272 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1600 *g* Wasser und 0·5073 *g* Kohlensäure.
II. 0·3235 *g* im Toluolbad getrockneter Substanz lieferten 0·7146 *g* Kohlensäure und 0·2201 *g* Wasser.
III. 0·2752 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·6100 *g* Kohlensäure und 0·1914 *g* Wasser.
IV. 0·1944 *g* im Toluolbad getrockneter Substanz lieferten 0·4326 *g* Kohlensäure und 0·1359 *g* Wasser.

In 100 Theilen gefunden:

	I	II	III	IV
C	60·89	60·24	60·46	60·69
H	7·82	7·55	7·72	7·77

Strophanthin, das nicht mit aller Sorgfalt der Analyse zugeführt wird, zeigt schon einen Ausfall von 1—2% im Kohlenstoff.

Wir haben zum Vergleich auch das »krystallisirte Strophanthin« von Merck bezogen und untersucht. Das Präparat sah dem von uns dargestellten ganz gleich und zeigte dieselben Eigenschaften. Auf unsere bezügliche Anfrage hatte die Firma die Liebenswürdigkeit, uns mitzutheilen, dass sie ihr »Strophanthin« aus *Kombé*-Samen darstelle,[1] und zwar nach einem Verfahren, das im Wesentlichen dem Fraser'schen Wege entspricht, also von unserem ziemlich abweicht.

Die Elementaranalysen des »Merck'schen Strophanthins«, von denen im Übrigen das oben Gesagte gilt, ergaben:

V. 0·2270 *g* über Schwefelsäure im Vacuum getrockneter Substanz gaben 0·5039 *g* Kohlensäure und 0·1604 *g* Wasser.
VI. 0·2230 *g* im Toluolbade getrockneter Substanz lieferten 0·4966 *g* Kohlensäure und 0·1514 *g* Wasser.

[1] Vergl. hiezu die Nachschrift.

Digitized by Google

VII. 0·2574 *g* im Toluolbade getrockneter Substanz gaben 0·5722 *g* Kohlensäure und 0·1804 *g* Wasser.

In 100 Theilen gefunden:

	V	VI	VII
C.....	60·53	60·73	60·62
H.....	7·85	7·54	7·78

Wie ersichtlich, stimmen diese Zahlen so gut mit den oberen, dass an der Identität der beiden Präparate nicht zu zweifeln ist. Im Zusammenhalt mit diesen Resultaten gestattet also die uns von der Firma gegebene Auskunft — für die wir auch an dieser Stelle bestens danken — den Schluss, dass die verschiedenen Isolirungsmethoden, wofern das Ausgangsmaterial das gleiche ist, identische Producte liefern.

Unsere Zahlen stimmen recht gut mit denjenigen überein, die Arnaud für sein Strophanthin fand (Mittel: C 60·54, H 8·00) und aus denen er die Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$ ableitete. Dagegen weisen sie gegen die Feist'schen — mit den Fraser'schen übereinstimmenden — Zahlen ein Plus von 5% im Kohlenstoff und $\frac{1}{2}$% im Wasserstoff auf. Wiewohl die von Feist gefundenen Elementarzahlen, wie erwähnt, sich den von Fraser ermittelten sehr nähern, hat Feist doch nicht die von jenem Autor für sein Strophanthin gegebenen, aus diesen Zahlen abgeleiteten Formeln $C_{16}H_{26}O_8$ und $C_{20}H_{34}O_{10}$ adoptirt, sondern — mit allem Vorbehalt — die Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ aufgestellt. Wir glauben wohl nicht auf Grund der Molecular-gewichtsbestimmung nach Beckmann, die bei einem so hoch zusammengesetzten Körper in Wasser ausgeführt und bei jedesfalls eintretender erheblicher Association kaum von entscheidendem Werthe sein dürfte. Eher wird sich wohl Feist dieser Formel aus dem Grunde zuneigen, weil sie die Spaltung des Strophanthins bislang zu erklären vermag.

Was von Feist's Strophanthin gilt, das gilt auch von unserem. Eine endgiltige Formel aufzustellen wird erst dann thunlich sein, wenn die Spaltung dieses Körpers ausreichend studirt und die Zusammensetzung sämmtlicher Zerfallsproducte mit genügender Schärfe ermittelt ist; bis dahin muss jede aus

Digitized by Google

den Analysen des Strophanthins selbst abgeleitete Formel als eine vorläufige betrachtet werden.

Wenn wir dennoch neben die ältere Arnaud'sche Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$, die ja durch unsere Analysen recht gestützt erscheint, eine neue, nämlich die Formel $C_{38}H_{58}O_{15}$ uns — nur vermuthungsweise — hinzustellen erlauben, so hat das seinen Grund im Folgenden:

Das Strophanthin besitzt, wie wir gefunden haben, Methoxyl. An zwei Präparaten verschiedener Darstellung — eigenes und Merck'sches — ausgeführt ergab die Methoxylbestimmung nach Zeisel folgendes Resultat:

VIII. 0·2510 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·0718 *g* Jodsilber.

IX. 0·6000 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·1540 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für 1 OCH_3 in	
	VIII	IX	$C_{31}H_{48}O_{12}$	$C_{38}H_{58}O_{15}$
OCH_3.....	3·77	3·4	5·06	4·11

Der Methoxylgehalt liesse also die höhermoleculare Formel als wahrscheinlicher erscheinen.

Man müsste denn anders diesen niederen Methoxylgehalt auf Rechnung einer verunreinigenden Beimengung setzen. Doch kann man z. B. an eine Verunreinigung mit Krystallalkohol bei einer Substanz, die mehrfach aus Wasser umkrystallisirt und dann scharf getrocknet wurde, schwer glauben.

Wir möchten uns aber gestatten, auf eine andere Möglichkeit — ganz vermuthungsweise — hinzudeuten.

Arnaud hat aus der dem *Strophanthus Kombé* sehr nahestehenden *Strophanthus glaber*-Varietät ein Glykosid $C_{30}H_{46}O_{12}$ abgeschieden (identisch mit Ouabaïn). Die Bruttoformel dieses Körpers unterscheidet sich von seiner »Strophanthin«-Formel durch einen Mindergehalt von CH_2, und es könnte den Anschein gewinnen, dass das »Strophanthin« der Methyläther des Ouabaïns sei. Dann wäre der Gedanke nicht ausgeschlossen, dass

Digitized by Google

sich vielleicht auch im *Strophanthus Kombé* neben dem Methoxylkörper das Norderivat vorfinden könne, und dass dann dieses Gemenge, welches sicherlich schwer zu trennen wäre, zusammen isolirt würde. Durch die Analyse würde ein solcher Gehalt an $C_{30}H_{46}O_{12}$ — bei den so nahe aneinander liegenden Kohlenstoff-Wasserstoff-Zahlen nicht wahrgenommen werden, hingegen würde die Beimengung dieser methoxylfreien Substanz den Methoxylgehalt des untersuchten Productes stark hinabdrücken. Indessen ist das eine Vermuthung, die natürlich eines strengen Beweises bedarf; man wird aber vielleicht gut thun, die angedeutete Möglichkeit auch im Auge zu behalten. Wir geben hier die analytischen Ergebnisse und die aus ihnen abzuleitenden Formeln:

	Gefunden							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	60·89	60·24	60·46	60·69	60·53	60·73	60·62	—
H	7·82	7·55	7·72	7·77	7·85	7·54	7·78	—
OCH_3	—	—	—	—	—	—	—	3·77

	Gefunden			Berechnet für		
	IX	Arnaud		$C_{31}H_{48}O_{12}$	$C_{30}H_{46}O_{12}$	$C_{38}H_{58}O_{15}$
C	—	60·46	60·62	60·78	60·20	60·47
H	—	8·07	7·92	7·84	7·69	7·79
OCH_3	3·4	—	—	5·06	0	4·11

Bei Gelegenheit der Frage nach der Formel des Strophanthins wollen wir auch des Acetylstrophanthins Erwähnung thun. Wir haben gehofft, aus diesem Körper Rückschlüsse auf die Zusammensetzung des Strophanthins ziehen zu können, unter Anderem auch aus dem Grunde, weil dieses sich leicht abscheidende und schön krystallisirende Product mehr Gewähr für Reinheit bot. Doch hat, wie wir gleich bemerken wollen, dieses Derivat keine Entscheidung zwischen den zwei fraglichen Formeln des »Strophanthins« gestattet.

Acetylstrophanthin.

4 *g* Strophanthin wurden mit der gleichen Gewichtsmenge entwässertem Natriumacetat und 40 *g* Essigsäureanhydrid $^1/_4{}^h$ am Rückflusskühler erwärmt, dann in 200 cm^3 Wasser gegossen.

Digitized by Google

Hiebei scheidet sich das Acetylproduct in Form eines orangegelben Öles ab, das nach einigem Waschen erstarrt. Die spröde gelbliche Masse in heissem Alkohol gelöst, scheidet nach mehrstündigem Stehen feine Flocken ab. Dreimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol liefert reine weisse Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als sehr lange, äusserst feine, stark verfilzte, wasserhelle Nadeln zeigen. Schmelzpunkt der auf Thon getrockneten Substanz 236—238°. Unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol. Die Analyse ergab:

I. 0·2000 *g* vacuumtrockener Substanz gaben 0·4387 *g* Kohlensäure und 0·1326 *g* Wasser.
II. 0·1626 *g* vacuumtrockener Substanz lieferten 0·3557 *g* Kohlensäure und 0·1039 *g* Wasser.

Gefunden in 100 Theilen:

	I	II
C	59·82	59·61
H	7·36	7·10

Die gefundenen Zahlen lassen sich nun sowohl mit einem Acetylderivate von $C_{31}H_{48}O_{12}$, als mit einem von $C_{38}H_{58}O_{15}$ in Einklang bringen:

Es verlangt

$C_{31}H_{44}O_8(OCOCH_3)_4$ ....C 60% H 7·38%

und

$C_{38}H_{53}O_{10}(OCOCH_3)_5$ ....C 59·75% H 7·06%.

Auch eine directe Bestimmung des eingetretenen Acetyls durch Verseifung ermöglichte nicht eine Entscheidung zwischen den beiden Formeln. Wir haben dieselbe, da das Strophanthin selbst durch Alkalien unter Bildung von Producten saurer Natur verändert wird — eine Reaction, auf die wir seinerzeit noch zurückzukommen gedenken — nach der von Wenzel angegebenen Methode mit Schwefelsäure ausgeführt:

III. 0·2128 *g* vacuumtrockener Substanz erforderten 11 cm^3 $^1/_{10}$ normaler Natronlauge, entsprechend 22·22% abgespaltenem Acetyl.

Digitized by Google

Es sind enthalten im Tetraacetylderivat von $C_{31}H_{48}O_{12}$ 22·05%, im Pentaacetylderivat von $C_{38}H_{58}O_{15}$ 22·24% Acetyl.

Nur wieder der sehr niedere Methoxylgehalt des Acetylstrophanthins könnte zu Gunsten der höhermolecularen Formel gedeutet werden:

IV. 0·3860 *g* vacuumtrockener Substanz gaben nach *Zeisel* 0·0495 *g* Jodsilber, entsprechend 1·69% OCH_3.

Sonach ist:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	59·82	59·61	—	—
H	7·36	7·10	—	—
$O.CH_3$	—	—	—	1·69
$CH_3.CO$	—	—	22·22	—

	Berechnet für	
	$C_{31}H_{44}O_8(OCOCH_3)_4$	$C_{38}H_{53}O_{10}(OCOCH_3)_5$
C	60·00	59·75
H	7·38	7·06
$O.CH_3$	3·97	3·21
$CH_3.CO$	22·05	22·24

Erwärmt man das Strophanthin mit verdünnten Säuren, so findet Abscheidung feiner, fast weisser Flocken und Nädelchen statt. Das Filtrat von diesem unlöslichen Spaltungsproducte sollte, falls das Strophanthin ein Glykosid wäre, Glykose enthalten. Wir haben schon in unserer vorläufigen Mittheilung angegeben, dass dieses Filtrat wahrscheinlich noch ein Gemenge von Zerfallsproducten vorstellt, in dem Dextrose nachzuweisen uns aber nicht gelungen ist. Wohl wird Fehling'sche Lösung stark reducirt, aber charakteristischere Reactionen und Versuche, wie Gährung, Verarbeitung auf Osazon gaben allemal negative Resultate. Übereinstimmende Mittheilungen machte Feist gleichzeitig über die wasserlöslichen Spaltungsproducte seines Strophanthins. Er hat das Gemenge derselben schon theilweise in die Bestandtheile zerlegt und nähere Angaben über diese gemacht. Wir werden in einer

Digitized by Google

nächsten Mittheilung die Frage nach Identität oder Verschiedenheit seiner und unserer löslichen Spaltungsproducte berühren und geben hier nur die Belege, die die Verschiedenheit der »Strophanthidine« erweisen.

Strophanthidin.

10 *g* Strophanthin werden in 200 *g* Wasser gelöst und mit 20 cm^3 Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·12 am Rückflusskühler in einem geräumigen Kolben erwärmt. Aus der stark schäumenden Flüssigkeit scheidet sich schon beim Beginn des Siedens das in Wasser unlösliche Spaltproduct in feinen gelblichen Flocken ab. Das Aufhören des Schäumens ist ein Zeichen für das Ende der Reaction. Nach circa viertelstündigem Erhitzen wird kalt filtrirt. Eine Probe des Filtrats muss bei weiterem Kochen klar bleiben. Die gelblich gefärbte Ausscheidung wird bis zum Verschwinden der Salzsäurereaction gewaschen und hierauf mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt, wobei man allerdings sehr erhebliche Verluste hat. Dafür erhält man das Product rein in schönen, feinen, weissen Nadeln, die zu äusserst leichten, seidenglänzenden Blättchen vereinigt sind. Schmelzpunkt des auf Thon zerriebenen Strophanthidins 195°. Schon ganz geringe Verunreinigungen drücken denselben sehr herunter.

Bei einem quantitativen Spaltungsversuche wurde die auf einem gewogenen Filter gesammelte und mit Wasser vollkommen ausgewaschene, dann im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknete flockige — noch gelb gefärbte — Abscheidung vor der Umkrystallisation in Rechnung gezogen.

4·6178 *g* Strophanthin gaben 2·4246 *g* Strophanthidin, d. i. 52·5%.

Obwohl in Wasser nicht löslich, ist das Strophanthidin doch überaus hygroskopisch und muss gleich der Mutter-substanz mit aller Vorsicht zur Analyse gebracht werden. Wir verwendeten im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknete — wiederholt umkrystallisirte — Substanz verschiedener Darstellungen, theils auch aus unserem, theils zum Vergleiche aus Merck'schem Strophanthin bereitet.

Digitized by Google

Die Verbrennungen ergaben:

I. 0·1520 *g* Substanz lieferten 0·3965 *g* Kohlensäure und 0·1200 *g* Wasser.

II. 0·1617 *g* Substanz lieferten 0·4201 *g* Kohlensäure und 0·1252 *g* Wasser.

III. 0·1823 *g* Substanz gaben 0·4766 *g* Kohlensäure und 0·1399 *g* Wasser.

IV. 0·1187 *g* Substanz lieferten 0·3094 *g* Kohlensäure und 0·0924 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C	71·14	70·85	71·3	71·1
H	8·77	8·6	8·52	8·65

Die Übereinstimmung der Zahlen hat zur Bedingung, dass die Substanz immer auf gleiche Art getrocknet wird. So ist z. B. Trocknen im Bad bei 100° nicht thunlich, da hiebei das Strophanthidin — zum Unterschiede von der Muttersubstanz — schon geringe Zersetzung erleidet.

Wir haben das Strophanthidin auch direct aus unserem »*Kombé*-Samen« dargestellt, indem wir dieselben, so wie dies Hardy und Gallois zur Darstellung des Strophanthins gethan hatten, mit salzsäurehältigem Alkohol (1 Theil HCl auf 10 Theile Alkohol) auszogen, den filtrirten Extract mit Wasser versetzten und bis zur Flockenausscheidung einengten. Die abfiltrirten, gut gewaschenen Flocken lieferten nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reine, weisse, seidenglänzende Krystalle, die sich in jeder Beziehung mit dem aus Strophanthin dargestellten Producte identisch erwiesen. Schmelzpunkt 193°.

V. 0·2121 *g* im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben 0·5519 *g* Kohlensäure und 0·1647 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden
C	70·96
H	8·62

Digitized by Google

Aus den gefundenen Elementarzahlen lassen sich für unser Strophanthidin die Formeln $C_{19}H_{28}O_4$ (verlangend C 71·25%, H 8·75%) und $C_{28}H_{40}O_6$ (verlangend C 71·18% und H 8·47%) ungezwungen und mit gleicher Berechtigung ableiten. Auch beim Strophanthidin kann bislang nur wieder der Methoxylgehalt zu Gunsten der höhermolecularen Formel sprechen. Doch wollen wir gleich betonen, dass wir auch in diesem Falle den Methoxylgehalt noch niedriger, als er sich für ein Methoxyl in der höhergewichtigen Formel berechnet, gefunden haben.

VI. 0·1900 *g* im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz gaben nach Zeisel 0·0798 *g* Jodsilber, d. i. 5·6% OCH_3.

	Gefunden						Berechnet für	
	I	II	III	IV	V	VI	$C_{19}H_{28}O_4$	$C_{28}H_{40}O_6$
C	71·14	70·85	71·3	71·1	70·96	—	71·25	71·18
H	8·77	8·6	8·52	8·65	8·62	—	8·75	8·47
OCH_3	—	—	—	—	—	5·6	9·7	6·5

Feist beschreibt sein »Strophanthidin« dem unseren in den äusseren Eigenschaften ganz ähnlich. Doch liegt der Schmelzpunkt seines Productes bei 170°. Er konnte die Krystalle seines Strophanthidins messen lassen. Es ist uns noch nicht geglückt, von unserem Präparate messbare Krystalle zu erhalten, wir hoffen aber noch solche bekommen und eine Vergleichsmessung durchführen zu können. Das Feist'sche »Strophanthidin« besitzt die Formel $C_{26}H_{38}O_7 + 1^1/_2 H_2O$, respective $C_{26}H_{38}O_7 + {}^1/_2 H_2O$, entsprechend den gefundenen Mittelwerthen C 63·70%, H 8·14%, respective C 66·44%, H 8·01%. Es besitzt kein Methoxyl. An einer Verschiedenheit unserer Producte ist demnach nicht zu zweifeln.

Da wir durch die hier gegebenen Belege den sicheren Beweis dafür erbracht zu haben glauben, dass Feist und wir verschiedene »Strophanthine« und »Strophanthidine«, er »Fraser'sches«, wir »Arnaud'sches« in Händen haben, erachten wir uns für berechtigt, unsere Studien zur Aufhellung der

Digitized by Google

Constitution unserer Verbindungen fortzusetzen. Wenn auch unsere Untersuchungen bei der Schwierigkeit der Materie nur langsam vorschreiten, so hoffen wir doch in nicht zu ferner Zeit von Versuchen in dieser Richtung Mittheilung machen zu können und erbitten uns daher nochmals freundlichst ungestörte Weiterarbeit.

Nachschrift.

Seit Überreichung dieser Mittheilung hat sich der Stand der Samenfrage nicht unerheblich geändert.

Die Firma Merck berichtigt in einem zweiten Schreiben, dass der von ihr zur Darstellung ihres Strophanthin cryst. benützte Samen nicht *Kombé* sondern *hispidus* ist. Dennoch ist das Merck'sche Strophanthin mit dem von uns aus einem Samen, der nach Äusserem und Reactionen als *Kombé* und sicherlich von *hispidus* verschieden angesprochen werden muss, erhaltenem identisch.

Herr Dr. Feist in Zürich hatte die ganz besondere Liebenswürdigkeit unseren Samen gleichfalls einer vergleichenden Untersuchung durch Prof. Hartwich unterziehen zu lassen und hält auf Grund dieser, denselben für identisch oder zumindest überaus ähnlich mit dem von ihm benützten *Kombé*-Samen.

Dennoch ist das von ihm und von uns gewonnene »Strophanthin« zweifellos verschieden.

Digitized by Google

Condensationen mit Phenylaceton

(II. Abhandlung)

von

Guido Goldschmiedt und **Gustav Knöpfer.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor einem Jahre haben wir eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche aus Phenylaceton und Benzaldehyd unter der Einwirkung verschiedener Condensationsmittel, wie verdünnte Kalilauge, gasförmige Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure, gebildet werden. Wir haben diese Vorgänge und die dabei entstehenden Substanzen eingehender studirt und berichten im Nachstehenden über die Resultate.

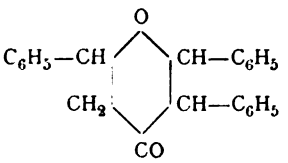
Wir hatten seinerzeit bei der Einwirkung verdünnter Kalilauge auf die genannten Substanzen die Bildung von drei Verbindungen constatirt:

1. Ein ungesättigtes, bei 71° schmelzendes Keton von der empirischen Zusammensetzung $C_{16}H_{14}O$, dem entweder die Structur des Cynnamenylbenzylketons:

$$C_6H_5—CH_2—CO—CH=CH.C_6H_5$$

oder des Stilbylmethylketons:

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CO—CH_3 \\ \quad\quad\quad\



zugesprochen werden konnte, wonach sie Triphenyltetrahydro-γ-pyron wäre, bei welcher aber die Möglichkeit, dass sie ein 1—5-Diketon ist, damals nicht ganz ausgeschlossen werden konnte.

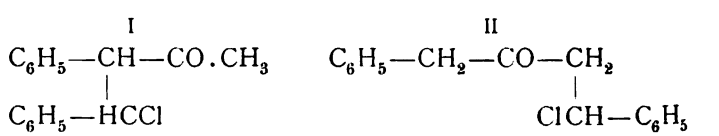
3. Ein bei 175° schmelzender krystallinischer Körper, der, da er nur in sehr untergeordneter Menge isolirt werden konnte, nicht untersucht wurde.

Bei der Condensation mit Salzsäure gelangte ein gesättigtes chlorhaltiges Keton von der Formel $C_{16}H_{15}ClO$ zur Beobachtung, das beim Erhitzen Salzsäure abspaltet und ein dem sub 1 angeführten isomeres, bei 53° schmelzendes Keton liefert.

Es handelte sich nun darum, jedem dieser beiden Ketone, für welche die oben angeführten Structurformeln in Betracht kommen, die ihm zugehörende Formel zuzuweisen. Wir haben daher weitere Versuche mit diesen Körpern ausgeführt, die wir im Folgenden mittheilen.

Keton $C_{16}H_{15}ClO$.

Unter der Voraussetzung, dass das Chlor sich bei den Condensationen an jenes Kohlenstoffatom angelagert habe, welches die wenigsten negativen Gruppen bindet,[1] oder wie auf Grund vielfacher Beobachtungen[2] angenommen wird, am weitesten entfernt von der CO-Gruppe, welche beiden Suppositionen hier zu demselben Resultate führen, kann dieses Keton, wie bereits früher auseinandergesetzt worden ist, eine der beiden nachstehenden Structurformeln besitzen:



[1] Bd. 25, 448 der Berl. Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

[2] Bd. 14, 246 ebendaselbst.

Digitized by Google

Wir haben nun in der Hoffnung, die Zersetzung dieses Ketons bei der Destillation werde in gleicher Weise erfolgen, wie es bei dem Chlorbenzyldesoxybenzoïn, das eine ähnliche Structur besitzt, nach den Beobachtungen von Klages und Knoevenagel stattfindet, die Substanz in einem Retörtchen erhitzt. Wir hätten, da in dem citirten Falle das Keton in Stilben und Benzoylchlorid zerfällt, die Bildung von Stilben und Acetylchlorid oder von Styrol und Phenylessigsäurechlorid constatiren müssen, je nachdem dem Keton die Formel I oder II zukommt. Wie bereits mitgetheilt wurde, geht der Process aber in anderer Weise vor sich, indem das bereits beschriebene Keton $C_{16}H_{14}O$ vom Schmelzpunkte 53° entsteht. Die Salzsäureabspaltung beginnt schon unterhalb des Schmelzpunktes (140°) des HCl-Additionsproductes. Die Substanz verhält sich demnach anders als Chlorbenzyldesoxybenzoïn, analog wie die HCl-Verbindung des Benzalacetophenons, welche nach Claisen und Claparede[1] beim Erhitzen auf 120° glatt unter HCl-Abspaltung in Benzalacetophenon übergeht.

Auffallend ist es, dass während durch Erhitzen die Salzsäure sehr leicht abgespalten wird, die Zersetzung beim Kochen mit concentrirter Kalilauge (1:2) nur sehr langsam und unvollständig vor sich geht. Die Substanz war nach längerem Kochen mit diesem Reagens nur wenig angegriffen; filtrirt man die weichgewordene Masse von der erkalteten und verdünnten, jetzt chlorkaliumhältigen Lauge ab, so löst sich der kleinere Theil der Masse leicht in kaltem Alkohol; das ungelöste ist unzersetztes Keton, was an seinem Chlorgehalt und Schmelzpunkt[2] erkannt wurde. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols ein Öl ab, welches bei der Berührung mit den geringsten Spuren des bei 53° schmelzenden Ketons sofort erstarrt und auf einer Thonplatte vom anhaftenden

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XIV, 2464.

[2] Wir haben den Schmelzpunkt des Chlorbenzylphenylacetons früher als bei 140° liegend angegeben; es ist dem hinzuzufügen, dass der Körper unter Zersetzung schmilzt und dementsprechend die Temperatur des Schmelzens innerhalb enger, um 140° liegender Grenzen, je nach der Art des Erhitzens, schwankt.

Digitized by Google

Öle befreit, bei 53° schmilzt. Viel leichter erfolgt die Spaltung durch alkoholisches Kalihydrat.

Unser Chlorbenzylphenylaceton, so kann man den Körper unter allen Umständen nennen, verhält sich also auch bei der Zersetzung mit Kalihydrat anders als Chlorbenzyldesoxybenzoïn, welches durch dieses Reagens sehr leicht und vollständig in Benzylidendesoxybenzoïn und Salzsäure gespalten wird.

Wenn es nun auch nicht gelingt, aus dem chlorhältigen Keton durch Erhitzen für sich Stilben zu erhalten, so kann man diesen Kohlenwasserstoff leicht auf folgende Weise daraus gewinnen.

Das chlorhältige Keton wird mit der circa dreifachen Menge Kalkes gemischt und bei möglichst niederer Temperatur in einem Retörtchen destillirt; es geht hiebei alsbald ein gelbliches Öl über, das nach kurzer Zeit zu einer festen, krystallinischen Masse erhärtet und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 122° aufwies. Der Körper löst sich in heissem Alkohol oder Äther und gibt in der ätherischen Lösung mit ätherischer Bromlösung versetzt, ein sich in zarten Nädelchen ausscheidendes, bei 235° schmelzendes Dibromid. Es liegt daher Stilben vor.

Inwieferne diese Reaction geeignet ist, zur Entscheidung zwischen den beiden in Betracht kommenden Structurformeln herangezogen zu werden, soll später erörtert werden, nachdem auch das Verhalten der isomeren Ketone $C_{16}H_{14}O$ dargelegt worden ist.

In kalter concentrirter Schwefelsäure löst sich das Chlorbenzylphenylaceton allmälig farblos auf, beim Erwärmen wird die Lösung gelb, schliesslich braun.

Einwirkung von Hydroxylamin.

Chlorbenzylphenylaceton wurde mit einem Überschusse von salzsaurem Hydroxylamin etwa eine Stunde in alkoholischer Lösung gekocht. Nach dem Erkalten wird mit Wasser verdünnt und das ausgeschiedene Oxim abfiltrirt. Nach dem Umkrystallisiren schmilzt die Substanz, schöne, farblose, seideglänzende Nadeln, bei 153°.

Digitized by Google

Die Substanz ist chlorfrei und gab bei der Analyse nachstehende Zahlen:

I. 0·1506 *g* Substanz lieferten 0·4480 *g* Kohlendioxyd, die Wasserstoffbestimmung ging verloren.
II. 0·1374 *g* Substanz gaben 8·3 cm^3 Stickstoff bei 18° und $b = 745$ *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
	I	II	
C	81·13	—	81·01
N	—	6·10	5·90

Das Oxim ist in Alkalien und Säuren auch beim Erwärmen unlöslich; kocht man es mit Essigsäureanhydrid, giesst nach dem Erkalten in Wasser, so scheidet sich, nachdem das Anhydrid aufgelöst und die Essigsäure theilweise durch Natriumcarbonat abgesättigt ist, ein Niederschlag aus, der, in Alkohol gelöst, daraus in schönen, weissen, bei 92° schmelzenden Nadeln auskrystallisirt. Ein sehr geringer Antheil des Niederschlages ist in Alkohol nicht oder schwer löslich. Hiedurch hat es den Anschein, dass ein Acetylderivat des Oxims gebildet worden ist. Die Analyse dieses Productes konnte leider aus Mangel an Substanz nicht ausgeführt werden und soll nachgetragen werden.

Einwirkung von Cyankalium auf Chlorbenzylphenylaceton.

Das Keton wurde in Alkohol gelöst, ein gleiches Gewicht reinen Cyankaliums, in Wasser gelöst, zugefügt und 10 Minuten am Wasserbade erwärmt; die Lösung färbt sich hellgelb, sie wird dann mit viel Wasser verdünnt, wodurch mikroskopische Krystallnadeln gefällt werden. In Alkohol sind dieselben sehr schwer löslich, sie krystallisiren daraus wieder in deutlichen Nadeln, welche den Schmelzpunkt 193° besitzen. Die Ausbeute betrug über 50% der theoretischen Menge.

Die Substanz ist stickstoffhältig und lieferte bei der Analyse die für das Cyanür geforderten Zahlen.

Digitized by Google

0·2157*g* Substanz gaben 0·6310*g* Kohlendioxyd und 0·1149*g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{15}NO$
C	81·59	81·92
H	5·93	6·02

Die Substanz sublimirt unzersetzt, sie löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe mit einem Stich ins Grünliche, beim Erwärmen der Lösung tritt eine schwach violette Fluorescenz auf.

Das Cyanür wird demnach, je nachdem dem Chlorbenzylphenylaceton die Formel I oder II zukommt, als α-β- oder als α-δ-Diphenyllävulinsäurecyanid zu bezeichnen sein. Bisher ist es uns aber leider noch nicht gelungen, durch Verseifung die dem Cyanür entsprechende Säure zu isoliren. Sowohl bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure, concentrirter Salzsäure, verdünnter Salzsäure, als auch mit alkoholischem Kaliumhydroxyd konnten wir nicht zu Producten gelangen, welche für die Untersuchung geeignet gewesen wären. Beim Kochen mit verdünnten Säuren erfolgt die Zersetzung sehr schwer, die Substanz färbt sich gelb, ohne die Krystallform zu ändern und auch der Schmelzpunkt bleibt derselbe. Wir werden auf den Gegenstand demnächst wieder zurückkommen.

Das alkoholische Filtrat von dem Cyanür liefert beim Eindunsten noch eine Ausscheidung eines amorphen Körpers, der mit alkoholischem Kaliumhydroxyd gekocht, Ammoniak entwickelt und dabei eine dunkelbordeaurothe Lösung gibt; aus dieser Lösung fällt Wasser einen dunkeln, grünlichgelben Niederschlag. Das Filtrat von dem amorphen Körper gibt auf Zusatz von Salzsäure, wodurch das überschüssige Cyankalium zersetzt wird, noch eine Fällung eines gelblichen, nicht krystallisirbaren Körpers.

Bei 53° schmelzendes Keton $C_{16}H_{14}O$.

Über diese Verbindung sind dem in der I. Abhandlung Mitgetheilten noch nachstehende ergänzende Beobachtungen nachzutragen.

Digitized by Google

Die Substanz ist auch bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillirbar; wird sie mit Kalk gemischt destillirt, so geht ein dickes Öl über, in welchem nur geringe Spuren von Krystallansätzen zu bemerken sind; es war nicht möglich, dieselben als Stilben zu identificiren.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Keton mit sehr intensiver smaragdgrüner Farbe, die Lösung wird bei mässigem Erwärmen gelbbraun mit blauvioletter Fluorescenz, auch eine Spur Salpetersäure bringt die grüne Färbung zum Verschwinden.

Eine verdünnte Lösung von Kaliumpermanganat in Alkohol oder Eisessig einer Lösung des Ketons in dem gleichen Lösungsmittel zugesetzt, wird sofort entfärbt. Gegen Kaliumhydroxyd sowohl in wässeriger, als in alkoholischer Lösung zeigt sich dieses Keton selbst beim Kochen widerstandsfähig; es ist dabei der Geruch nach Benzaldehyd nicht wahrnehmbar, der, wie in der I. Abhandlung mitgetheilt wurde, sofort auftritt, wenn man das bei 71° schmelzende Isomere in gleicher Weise behandelt. Auch Kochen des Ketons in alkoholischer Lösung, der einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, lässt dasselbe intact.

Claisen und Claparede[1] fanden, dass Benzalacetophenon sich mit stark verdünnter Salzsäure auch bei 160 bis 170° nicht spaltet und dass dies selbst bei 180—200° nur theilweise bewirkt wird.

Es ist uns auf keine Weise gelungen, ein Bromadditionsproduct darzustellen; dasselbe wird auch nicht gebildet, wenn man zu einem Molekül des Ketons, in Schwefelkohlenstoff gelöst, nach Zusatz von einem Körnchen Jod ein Molekül Brom, ebenfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, zusetzt. Es ist alsbald Bromwasserstoff-Entwicklung zu bemerken; als das Brom verbraucht war, was an dem Wiedererscheinen der violetten Jodreaction erkennbar war, wurde das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, wobei eine braune Schmiere hinterblieb.

Klages und Knoevenagel[2] ist es unter gleichen Umständen leicht gelungen, aus dem zur Addition von Brom unter

[1] Bd. 26, 448 der Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

[2] Bd. 14, 2466 der Ber. der Deutschen chem. Gesellsch.

Digitized by Google

anderen Verhältnissen wenig geneigten Benzaldesoxybenzoïn ein gut krystallisirendes Dibromid zu erhalten.

Dieses Verhalten, sowie auch die unerwartete Thatsache, dass Kalihydrat nicht zersetzend wirke, lässt es zweifelhaft erscheinen, ob in diesem Keton überhaupt eine doppelte Bindung anzunehmen ist.

Kocht man das Keton in alkoholischer Lösung einige Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein schön in Nadeln krystallisirendes Oxim aus, das den gleichen Schmelzpunkt hat wie jenes, welches bei gleicher Behandlung aus Chlorbenzylphenylaceton erhalten worden ist.

Bei 71° schmelzendes Keton $C_{16}H_{14}O$.

Das Keton ist unzersetzt destillirbar; bei der Destillation mit Kalk verhält es sich so wie das Isomere. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv citronengelber Farbe, die Lösung wird beim schwachen Erwärmen roth und fluorescirt sehr stark grün, etwa wie Fluoresceïn. Wasser bewirkt keine Ausscheidung aus der schwefelsauren Lösung.

Gegen Kaliumpermanganat verhält sich die Substanz wie ihr Isomeres.

Wird sie in Alkohol, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, gelöst und hierauf zum Sieden erhitzt, so färbt sich die Lösung gelb, und es tritt sehr bald der Geruch nach Benzaldehyd auf; dieser scheidet sich auch beim Erkalten der bis zur beginnenden Trübung mit Wasser verdünnten Lösung, in geringer Menge, in Gestalt von Öltröpfchen, neben Krystallen der unveränderten Substanz ab.

Dibromid. Das Keton wurde in Chloroform gelöst und die berechnete Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, zugefügt; es tritt bald Entfärbung ein, ohne dass Entwicklung von Bromwasserstoff constatirbar wäre. Bei der freiwilligen Verdunstung des Lösungsmittels hinterbleibt eine krystallinische Substanz, schöne, seideglänzende Nadeln, deren Schmelzpunkt nach der Reinigung durch Alkohol bei 93° liegt.

0·3228 *g* Substanz lieferten 0·3230 *g* Bromsilber.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{14}OBr_2$
Br	42·55	41·82

Der Körper ist in kaltem Äther und Benzol sehr leicht, schwerer in Alkohol und Ligroïn löslich.

Triphenyltetrahydro-γ-pyron.

Bei den früher beschriebenen Darstellungen war dieser bei 153° schmelzende Körper durch Condensation von molecularen Gemischen von Phenylaceton und Benzaldehyd mit Kalilauge in untergeordneter Menge, neben dem vorherrschenden, bei 71° schmelzenden ungesättigten Keton entstanden. Um den Zweifel, welcher bezüglich seiner Constitution noch zulässig erschien, zu beheben, haben wir nun vorerst versucht, zur Entscheidung zu bringen, inwieferne die relative Menge der bei der Darstellung zur Anwendung kommenden Componenten auf die Ausbeute an dieser Verbindung von Einfluss ist. Ist dieselbe, und dies hatten wir schon seinerzeit für wahrscheinlich gehalten, ein Pyronderivat, so entsteht sie aus 1 Molekül Keton und 2 Molekülen Aldehyd, ist sie hingegen ein 1-5-Diketon, also ein Analogon des Benzamarons, so sind zu ihrer Bildung 2 Moleküle Keton und 1 Molekül Aldehyd erforderlich. Es hat sich nun bei den in dieser Richtung ausgeführten Versuchen herausgestellt, dass durch Anwendung relativ grösserer Mengen von Benzaldehyd die Ausbeute an dieser Substanz sehr bedeutend gesteigert werden kann, so dass diese als überwiegendes Hauptproduct der Reaction angesehen werden muss.

Folgendes Verfahren hat uns die befriedigendsten Resultate geliefert.

Ein Gemisch von 20 *g* Phenylaceton (1 Mol.) und 17 *g* Benzaldehyd (1 Mol.) wurden in 1300 *g* Wasser, dem 17 cm^3 Kalilauge (8%) zugesetzt wurde, durch 24 Stunden im Schüttelapparat in Bewegung erhalten, wobei die früher geschilderten Erscheinungen auftraten; hierauf wurden noch 6 *g* Benzaldehyd und 10 cm^3 Kalilauge zugefügt und nach abermals 24 Stunden

Digitized by Google

wieder 6 *g* Aldehyd zugesetzt; endlich nach weiteren 24 Stunden erfolgte eine neuerliche Zugabe von 6 *g* Aldehyd und 5 *cm*³ Kalilauge. Während dieser Zeit, sowie die folgenden 8 Tage wurde das Gemenge ununterbrochen geschüttelt. Es hatte sich neben ausgeschiedenen krystallinischen Producten eine grosse Menge einer Masse von der Consistenz eines steifen Teiges gebildet. Es wurde filtrirt und die gesammelten Ausscheidungen mit kaltem Alkohol verrieben, wodurch das Ganze zu einem Magma von Kryställchen zerfällt, die, abgesaugt und im Vacuum getrocknet, ein Gewicht von 21 *g* hatten. Der Schmelzpunkt lag bei 146°, durch einmalige Krystallisation aus Alkohol wurde er auf 151° gebracht. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol ist längeres Erwärmen zu vermeiden, da hiedurch eine partielle Zersetzung veranlasst wird, wie auch durch einen besonderen Versuch mit vollständig reiner Substanz festgestellt worden ist. Insbesondere ist auch darauf zu achten, dass vor dem Umkrystallisiren des Rohproductes das Alkali vollkommen entfernt sei, da durch dieses die Zersetzung noch befördert wird. Wenn man z. B. zu einer farblosen alkoholischen Lösung der Verbindung nur einen Tropfen verdünnter Kalilauge zusetzt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort intensiv gelb, und beim Erwärmen tritt Geruch nach Benzaldehyd auf.

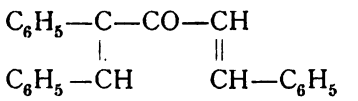
Von concentrirter Schwefelsäure werden die Krystalle des Pyronderivates braun gefärbt, lösen sich allmälig gelb auf, bei schwachem Erwärmen wird die Lösung grünlichbraun.

Vor Kurzem haben Petrenko-Kritschenko und Ploteikoff[1] gezeigt, dass Diphenyltetrahydropyron sich glatt und fast quantitativ in Dibenzalaceton verwandelt, wenn es in Alkohollösung mit wenig Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die Reaction wird durch die Annahme erklärt, dass sich anfangs Salzsäure anlagert, nachher aber sowohl Wasser, als Salzsäure abgespalten werde.

Unser Product verhielt sich bei der gleichen Behandlung ganz anders, es zerfällt in Benzaldehyd und das ungesättigte Keton vom Schmelzpunkte 71°; die Isolirung von Dibenzalphenylaceton

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXX, 2801.

Digitized by Google



welches bei dieser Reaction erwartet werden konnte, ist uns nicht gelungen. Immerhin darf man wohl annehmen, dass diese Substanz intermediär entsteht, sofort aber durch Abspaltung von 1 Mol. Benzaldehyd zersetzt werde.

Die Thatsache, dass bei Anwendung grösserer Mengen Benzaldehyd eine bessere Ausbeute an der in Rede stehenden Substanz erzielt wird, spricht dafür, dass derselben die Structur eines Tetrahydropyrons zukommt, und damit im Einklange steht auch der Verlauf der Zersetzung durch alkoholische Salzsäure.

Es soll übrigens noch eines Versuches Erwähnung geschehen, bei welchem reichliche Bildung von Triphenyltetrahydropyron constatirt wurde, als vollkommen reines Keton vom Schmelzpunkte 71° mit etwas Benzaldehyd und Kalilauge in der üblichen Concentration 48 Stunden lang geschüttelt wurde.

Unter den gleichen Umständen war hingegen aus dem bei 51° schmelzenden Isomeren das Entstehen des Pyronderivates absolut nicht constatirbar.

Bei einem der Versuche, bei welchem zur Condensation Phenylaceton und Benzaldehyd von vornherein in dem Verhältnisse 1 : 2 Molekülen mit der üblichen Menge verdünnter Kalilauge angewendet wurde, hatte sich neben dem bei 71° schmelzenden Keton in etwas grösserer Quantität der bei 175° schmelzende Körper gebildet, der schon in der I. Abhandlung erwähnt wurde. Wir konnten nun wenigstens die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung ausführen.

0·2240 *g* Substanz gaben 0·6948 *g* Kohlendioxyd und 0·1322 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{41}H_{38}O_3$
C.....	84·59	85·12
H	6·56	6·57

Digitized by Google

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode in Benzol ausgeführt und gab ein mit der oben, aus der Analyse, berechneten Formel übereinstimmendes Resultat.

	Lösungsmittel	Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					Gefunden	Berechnet
1	17·31	0·1678	0·969	0·044°	577	578
2	»	0·3107	1·794	0·082	571	

Hienach entsteht die Substanz aus zwei Molekülen Benzaldehyd und drei Molekülen Phenylaceton nach der Gleichung

$$3C_9H_{10}O+2C_7H_6O = C_{41}H_{38}O_3+2H_2O.$$

Der Körper entsteht demnach nach demselben Vorgange, welchen Kostanecki[1] und dessen Schüler bei der Condensation von Acetophenon mit Benzaldehyd und von anderen Ketonen und Aldehyden festgestellt hat, wonach (1, 4′, 7) Triketone, z. B. Dibenzaltriacetophenon, entstehen.

Nachdem in unserem Falle aller Wahrscheinlichkeit nach die Methylen- und nicht die Methylgruppen an den Condensationen mit Benzaldehyd in verdünnt alkalischer Lösung theilnehmen, gestaltet sich die Structurformel unserer bei 176° schmelzenden Verbindung folgendermassen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5.CH \\ \quad | \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5.CH \\ \quad | \\ C_6H_5.CH.CO.C_6H_5. \end{array}$$

Das Dibenzaltri-phenylaceton löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit citronengelber Farbe, die beim

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIX, 1494.

Digitized by Google

Stehen etwas nachdunkelt und einen Stich ins Röthliche annimmt; erst beim mässigen Erwärmen färbt sich die Lösung intensiv rubinroth. Diese Reactionen stehen im Einklang mit den Beobachtungen Kostanecki's,[1] denen zufolge sich die (1, 4', 7) Triketone mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure lösen.

Obwohl wir die Darstellung eines 1-5-Diketons nicht beabsichtigt haben und daher die günstigsten Bedingungen herzustellen uns nicht bestrebt haben, ist es doch auffallend, dass uns eine solche Substanz bei den vielen Versuchen nicht zufällig in die Hände kam; doch haben wir, wie später erörtert werden soll, einen Körper bei einer Condensation mit Salzsäure erhalten, dessen Bildung wohl auf primär entstandenes 1-5-Diketon zurückzuführen ist.

Gelegentlich eines Condensationsversuches durch Einleiten von Salzsäuregas in ein Gemenge von Phenylaceton und Benzaldehyd erhielten wir, wahrscheinlich in Folge ungenügender Kühlung, statt des früher beschriebenen Salzsäure-Additionsproductes eine zähe, harzige Masse, die nicht zur Krystallisation zu bringen war. Wir lösten dieselbe in Eisessig und leiteten in diese Lösung neuerlich Salzsäuregas ein. Hierauf wurde mit Wasser verdünnt, die ausgefällte Masse abgeschieden, gewaschen und mehrere Tage von Wasser überdeckt stehen gelassen. Die anfangs teigige Masse erhärtete nach und nach, sie wurde sodann mit Äther zerrieben, wobei der grösste Theil harziger Beimengungen entfernt wird, und aus Alkohol zur Krystallisation gebracht. Man erhält körnige, gelbliche Krystalle vom Schmelzpunkte 140°. Die Substanz ist destillirbar und wurde auf diese Weise für die Analyse vorbereitet. Der Schmelzpunkt hatte sich durch die Destillation nicht geändert, und auch der gelbliche Stich in der Farbe der Krystalle ist nur um Weniges schwächer geworden.

Die Verbindung ist in Alkohol schwer, in den übrigen Lösungsmitteln leichter löslich.

Die Analyse ergab:

0·2711 *g* Substanz lieferten 0·8775 *g* Kohlendioxyd und 0·1516 *g* Wasser.

[1] Berliner Berichte, 29, 1497.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

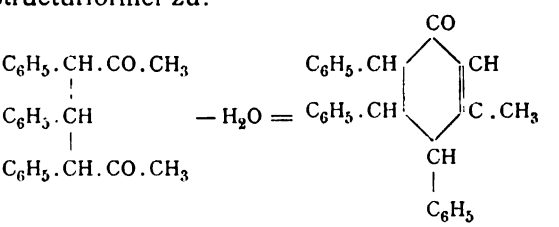
	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{22}O$
C.....	88·27	88·75
H	6·21	6·51

Folgende Gleichung erklärt die Entstehung dieser Verbindung:

$$2C_9H_{10}+C_7H_6O = C_{25}H_{22}O+2H_2O.$$

Das Verhältniss der beiden Componenten, welche an der Entstehung dieses Körpers theilnehmen, legen die Vermuthung nahe, dass sich vorerst unter Austritt eines Moleküles Wasser ein 1-5-Diketon gebildet habe, aus welchem sodann unter Ringschluss ein zweites Molekül Wasser abgespalten worden ist. Diese Annahme findet in den zahlreichen, von Knoevenagel[1] gemachten Beobachtungen ihre Stütze, dass 1-5-Diketone, welche an sechster Stelle von der CO-Gruppe gerechnet eine Methylgruppe aufweisen, in der angegebenen Weise reagiren und Derivate des Δ_2-Keto-R-Hexens liefern.

Unter dieser Voraussetzung und der weiteren, dass die Methylengruppe reagirt habe, käme dann unserer Verbindung folgende Structurformel zu:



und sie wären demnach als (3, 4, 5, 6)-Methyltriphenyl-Δ_2-Keto-R-Hexen zu bezeichnen.

Zur näheren Charakterisirung dieser Verbindung haben wir vorderhand das Oxim derselben dargestellt, indem wir die alkoholische Lösung des Ketons mit der 2—3fachen Menge Hydroxylaminhydrochlorids durch $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erhitzten. Das Reactionsproduct wurde hierauf in Wasser

[1] Liebig's Ann., 281, 25.

Digitized by Google

gegossen und die ausgeschiedene Fällung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Das Oxim stellt sandige, weisse Krystallkörner vom Schmelzpunkte 204° dar, die in Alkohol schwer, in den sonstigen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Die Analyse ergab die von der Theorie geforderten Werthe:

0·2453 *g* Substanz, bei 100° getrocknet, gaben 10·6 *cm*³ Stickstoff bei 19° C. und $b = 745$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{25}H_{21}NO$
N.....	4·86	4·65

Es soll noch weiteren Untersuchungen vorbehalten sein, die von Knoevenagel für diese Körperclasse ausgearbeiteten Methoden des Constitutionsnachweises auf den vorliegenden Fall in Anwendung zu bringen.

Condensationen mit Dibenzylketon.

Für die Entscheidung der Frage, ob bei den beschriebenen Condensationen mit Phenylaceton die Methyl- oder Methylengruppe mit dem Benzaldehyd in Reaction getreten sei, schien es von Belang, den Verlauf derartiger Condensationen mit dem Dibenzylketon zu untersuchen, da bei dem symmetrischen Bau dieses Ketons Verbindungen resultiren mussten, deren Structur von vornherein sicher war und daher geeignet schienen, zum Vergleiche mit den fraglichen Verbindungen herangezogen zu werden.

Wir haben bisher die Einwirkung von trockenem Salzsäuregas auf ein moleculares Gemenge von Dibenzylketon und Benzaldehyd untersucht und erhielten bei Einhaltung der im analogen Falle angegebenen Massregeln ein schönes, krystallisirtes Product, welches sowohl in seinem Aussehen, wie in Betreff seiner Löslichkeitsverhältnisse mit dem entsprechenden Salzsäure-Additionsproduct des Phenylacetons grösste Ähnlichkeit zeigte.

Die Substanz schmilzt bei 143° und ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

Digitized by Google

I. 0·2150 *g* Substanz gaben 0·6220 *g* Kohlendioxyd und 0·1090 *g* Wasser.

II. 0·2739 *g* Substanz gaben 0·1180 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{19}ClO$
	I	II	
C.....	78·89	—	78·92
H.....	5·63	—	5·68
Cl	—	10·67	10·61

Die Verbindung ist demnach das Salzsäure-Additionsproduct des Benzaldibenzylketons, und es kommt ihr, wenn man in Betreff der Salzsäure-Anlagerung die aufgestellten Normen acceptirt, folgende Structur zu:

$$C_6H_5.CH.CO.CH_2.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
C.....	93·34	93·33
H	6·87	6·67

Dass in diesem Falle auch bei der Destillation mit Kalk glatt Stilben gebildet wird, wurde constatirt, obwohl es eigentlich selbstverständlich erscheint.

Das Chlorbenzyldibenzylketon — so haben wir diese Substanz zu bezeichnen — löst sich in concentrirter Schwefelsäure genau unter denselben Erscheinungen, die das analoge Product aus Phenylaceton zeigt.

Auf Grund des vorliegenden Beobachtungsmateriales lässt sich über die Structur der drei Verbindungen, und zwar des chlorhältigen Ketons $C_{16}H_{15}ClO$, sowie der beiden isomeren Ketone $C_{16}H_{14}O$ Nachstehendes sagen.

Von den beiden isomeren Ketonen, welche von uns ursprünglich beide als ungesättigte angesehen worden sind, scheint nur das eine, bei 71° schmelzende es zu sein, denn nur dieses gibt leicht ein Bromadditionsproduct und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, wie es nach Kostanecki[1] für die ungesättigten Ketone als charakteristisch sich ergibt. Die Leichtigkeit, mit welcher Alkalien Benzaldehyd abspalten, spricht für die Gegenwart einer doppelten Bindung ebenso, wie der Umstand, dass das Keton mit Hydroxylamin ein in Alkali und Säuren unlösliches Product liefert (I. Abhandlung), das sich nicht acetyliren lässt, woraus der Schluss gezogen werden konnte, dass die Substanz ein Isoxazolinderivat sei.

Das Isomere vom Schmelzpunkte 53° hingegen gibt kein Bromadditionsproduct, die Lösung in concentrirter Schwefelsäure ist smaragdgrün; es ist gegen verdünnte Säuren und gegen Alkalien beständig; das Oxim löst sich zwar auch nicht

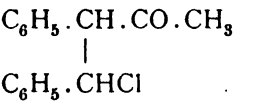
[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIX, 1497.

Digitized by Google

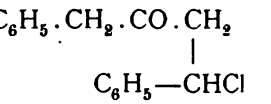
in Säuren und Alkalien, doch scheint es acetylirbar zu sein. Das ganze Verhalten berechtigt also kaum zu der Annahme, dass die Verbindung ein ungesättigtes Keton ist.

Da dieses Keton durch Salzsäure-Abspaltung sehr leicht und glatt entsteht, liegt die Vermuthung nahe, dass die abgespaltenen Atome (H, Cl) nicht an benachbarten Kohlenstoffatomen sich befunden haben, sondern dass die Abspaltung unter Schliessung eines Ringes erfolgt. Zieht man nun die früher für das Chlorbenzylphenylaceton als möglich gehaltenen Formeln in Erwägung:

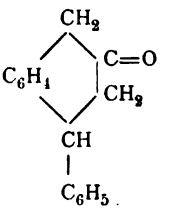
I



II



so würde sich bei Zugrundelegung der Formel II die Möglichkeit der Bildung eines sechsgliederigen Ringes ergeben, wenn man annimmt, dass das Chloratom mit einem mit der Methylengruppe des Benzylrestes in Orthostellung stehenden Wasserstoffatom austritt, woraus sich die Formel eines (1, 2, 3, 4)-Tetrahydro-(1)-Phenyl-β-Naphtenon-(4) ergeben würde:



Eine solche Formel würde es auch verständlich machen, dass Benzaldehyd mit dem bei 51° schmelzenden Keton und verdünntem Alkali das Pyronderivat nicht gibt, während es leicht bei gleicher Behandlung des Isomeren entsteht. Eine Verbindung von der angegebenen Structur wäre als α-Phenylderivat des von Bamberger und Voss[1] zuerst beschriebenen, dann von Einhorn und Lumsden[2] auf andere Weise dargestellten β-Ketotetrahydronaphtalins aufzufassen.

---

[1] Berliner Berichte, 27, 1547 und Liebig's Ann., 288, 112.

[2] Liebig's Ann., 286, 257.

Digitized by Google

Gegen diese Auffassung würde allerdings sprechen, dass Bamberger's Körper sich unter dem Einflusse von Luft und Licht rasch gelb und dann braun färbt, während unsere Verbindung beständig ist.

Aus einem Körper von der Structur I könnte durch Abspaltung von Chlor und Wasserstoff nur ein viergliederiger Ring entstehen, dessen Bildung unwahrscheinlich ist.

Sind obige Betrachtungen zutreffend, was aber noch sehr der experimentellen Bestätigung bedarf, so würde sich ergeben, dass dem chlorhältigen Keton jene Structur (II) zukommt, welche zum glatten Zerfall in Stilben und Acetylchlorid nicht geeignet ist. Nun gibt dieses Keton beim Erhitzen für sich thatsächlich kein Stilben, während das Chlorbenzyldesoxybenzoïn und das von uns beschriebene Chlorbenzyldibenzylketon, welchen zweifellos eine der Formel I entsprechende Structur zukommt, glatt in Stilben und Benzoylchlorid, beziehungsweise Phenylessigsäurechlorid gespalten werden. Der Umstand, dass Chlorbenzylphenylaceton beim Erhitzen mit Kalk Stilben liefert, kann demgegenüber nicht als ein Argument dafür gelten, dass ihm Formel I zukomme, denn Stilben bildet sich aus den verschiedensten Substanzen, und man kann sich ganz gut vorstellen, dass es aus einem Körper von der Structur II unter den gegebenen Verhältnissen entstehe.

Dem ungesättigten Keton (Schmelzpunkt 71°) dürfte wohl die Formel

$$\begin{array}{l} C_6H_5—C—CO—CH_3 \\ \quad\quad\quad\

Wir verkennen durchaus nicht, dass diese Erörterungen auf hypothetischer Basis ruhen und werden uns bemühen, durch weitere Versuche eine Stütze für unsere Ansicht zu finden oder eventuell das Irrthümliche derselben zu widerlegen.

Zum Schlusse unserer ersten Abhandlung haben wir mitgetheilt, dass bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf eine Lösung von Phenylaceton und Benzaldehyd in Eisessig in sehr geringen Mengen ein Kohlenwasserstoff entstehe, dessen Schmelzpunkt bei 120° liege. Wir haben die Ansicht ausgesprochen, dass der Benzaldehyd bei dieser Reaction nicht betheiligt sein dürfte und dass der beschriebene Kohlenwasserstoff auf Grund der Mesitylenreaction gebildet würde. Es wollte uns aber damals nicht gelingen, bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenylaceton allein, mehr als Spuren eines festen Körpers zu beobachten, den wir für den in Frage stehenden Kohlenwasserstoff hielten.

Als wir bei oben beschriebenen Versuchen wiederholt Stilben erhielten, fiel uns die Ähnlichkeit desselben mit dem durch Schwefelsäure erzeugten Kohlenwasserstoff auf, und wir haben deshalb denselben nach den in der I. Abhandlung gegebenen Vorschriften neuerdings dargestellt und nochmals analysirt, sowie dessen Moleculargewichtsbestimmung gemacht. Es ergab sich, dass der Kohlenwasserstoff thatsächlich Stilben ist.

0·1906 *g* Substanz gaben 0·6526 *g* Kohlendioxyd und 0·1107 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{12}$
C.....	93·37	93·33
H	6·45	6·67

Die Moleculargewichtsbestimmung wurde nach der Siedemethode ausgeführt und ergab folgende mit der berechneten Molecularformel gut stimmende Werthe:

Digitized by Google

	Lösungsmittel	Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					Gefunden	Berechnet
1	17·05	0·1705	1·00	0·143	178	180
2	»	0.3129	1·83	0·255	188	

Wir haben nachträglich gefunden, dass Miller und Rohde[1] in einem »Zur Kenntniss der Etard'schen Reaction« betitelten Abhandlung die Beobachtung mittheilen, dass Phenylaceton mit Benzaldehyd bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure bei 140°, in besserer Ausbeute bei Anwendung verdünnter Schwefelsäure (3 Vol. : 1 Vol. Wasser) Stilben entstehen lasse. Wir bedauern, diese Angabe seinerzeit übersehen zu haben.

[1] Berl. Ber., XXIII, 1070.

Digitized by Google

Condensationen von Phtalaldehydsäure mit Aceton und Acetophenon

von

stud. chem. **Arthur Hamburger.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Vor einer Reihe von Jahren hat Goldschmiedt[1] gefunden, dass sich Opiansäure bei Gegenwart von verdünntem Alkali mit Aceton und Acetophenon sehr leicht condensiren lasse. Bei der Untersuchung der neuen Verbindungen ergab sich, dass die Opiansäure auch in diesem Falle, wie in vielen anderen, nicht als *o*-Aldehydosäure, sondern in ihrer tautomeren Form reagirt habe. Die Condensationsproducte sind dann später auf Veranlassung Goldschmiedt's von Hemmelmayr[2] eingehender studirt worden.

Da bisher die analogen Reactionen mit der verhältnissmässig leicht zugänglichen Phtalaldehydsäure nicht ausgeführt worden sind, habe ich es über Aufforderung des Herrn Prof. Goldschmiedt unternommen, diese Lücke auszufüllen.

Phtalaldehydsäure und Aceton.

10 *g* Phtalaldehydsäure und 9 *g* Aceton wurden in 900 *g* Wasser gelöst und mit 40 cm^3 10%-Natronhydratlösung versetzt. Nach 24—48stündigem Stehen bei einer Temperatur von 40—60° wurde mit Salzsäure angesäuert, wodurch eine milchige Trübung entstand. Nach längerem Stehen setzte sich ein klebriger Niederschlag ab, der abfiltrirt, mit kaltem Wasser

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 474.

[2] Monatshefte für Chemie, 13, 663 und ebenda 14, 390.

Digitized by Google

gewaschen und in heissem Alkohol gelöst wurde. Beim Erkalten schieden sich weisse, verfilzte Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 156—157° constant schmolzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1780 *g* Substanz gaben 0·4594 *g* Kohlensäure und 0·0696 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{14}O_5$
C	70·39	70·80
H	4·32	4·34

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist unter obigen Versuchsbedingungen und auch bei Anwendung geringerer Mengen Aceton klein. In weitaus grösserer Menge wird ein zweiter Körper gebildet, der aus dem salzsauren Filtrate durch Ausschütteln mit Äther, besser noch durch Eindampfen gewonnen werden kann. In beiden Fällen erhält man ölige Producte, welche meistens schwierig krystallisiren, aber durch mehrmaliges Auflösen in kochendem Wasser und Abfiltriren geringer Mengen einer rothbraunen, in Wasser schwer löslichen Schmiere schliesslich zum Krystallisiren gebracht werden konnten. Zur Entfernung noch anhaftender Schmieren wurden die Krystalle mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und nochmals aus Wasser umkrystallisirt. Auf diese Weise gelingt es, die Substanz in weissen, anscheinend quadratischen, bei 67 bis 68° schmelzenden Platten von bisweilen beträchtlicher Grösse zu gewinnen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0·2016 *g* Substanz gaben 0·5116 *g* Kohlensäure und 0·0933 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3$
C	69·20	69·47
H	5·14	5·26

Digitized by Google

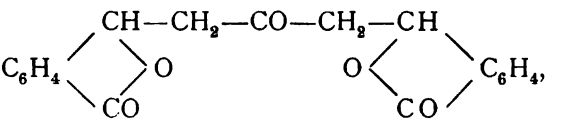
Der Körper ist in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Benzol sehr leicht, in Chloroform und Petroläther weniger leicht löslich.

Das Ergebniss der Analysen beider Verbindungen lässt keinen Zweifel aufkommen, dass dieselben aus einem Molekül Aceton und zwei Molekülen Phtalaldehydsäure, beziehungsweise aus einem Molekül Aceton und einem Molekül Phtalaldehydsäure unter Abspaltung von zwei, respective einem Molekül Wasser gebildet worden sind. Die Reactionsgleichungen sind demnach folgende:

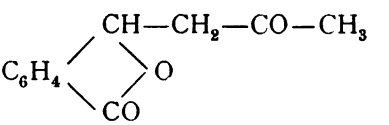
$$2C_8H_6O_3 + C_3H_6O = C_{19}H_{14}O_5 + 2H_2O \quad 1)$$

$$C_8H_6O_3 + C_3H_6O = C_{11}H_{10}O_3 + H_2O. \quad 2)$$

Dass auch die Phtalaldehydsäure, wie die Opiansäure als Lacton reagirt habe, geht aus nachstehenden Beobachtungen hervor, die vollkommen jenen entsprechen, die seinerzeit an den analogen Körpern aus Opiansäure und Aceton gemacht worden sind. Beide Substanzen lösen sich nämlich in kalter Kalilauge nur langsam, in kochender schnell mit intensiv gelber Farbe, was gegen das Vorhandensein einer Carboxylgruppe spricht. Brom wird nicht addirt, sondern wirkt substituirend, was die Annahme einer doppelten Bindung ausschliesst. Der höher schmelzende Körper ist daher als Diphtaliddimethylketon



der andere als Phtaliddimethylketon



zu bezeichnen.

Bei einer Darstellung der beiden Condensationsproducte, bei welcher grössere Mengen Phtalaldehydsäure zur Anwendung kamen, wurde beim Ausschütteln mit Äther neben dem Phtaliddimethylketon eine Säure gefunden, welche durch Lösen

Digitized by Google

in kalter Sodalösung getrennt und durch Ausschütteln der angesäuerten Flüssigkeit mit Äther und Verdunsten desselben isolirt werden konnte. Die Säure sinterte bei 173° und verflüssigte sich unter lebhafter Gasentwicklung bei 177—180°. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde sie gereinigt.

Ihre Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0·2284 *g* Substanz gaben 0·4843 *g* Kohlensäure und 0·0723 *g* Wasser.

II. 0·2013 *g* Substanz gaben 0·4287 *g* Kohlensäure und 0·0645 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_6O_4$
	I	II	
C	57·83	58·07	57·83
H	3·51	3·56	3·61

Die Ergebnisse der Analyse liessen auf Phtalsäure schliessen, welche Vermuthung in dem Verhalten der Säure beim Sublimiren bestätigt wurde. Die durch Sublimation erhaltenen weissen Nadeln zeigten den Schmelzpunkt 126—127°, welcher dem des Phtalsäureanhydrides entspricht.

Die Bildung von Phtalsäure bei der Einwirkung von Ätzkali auf Phtalaldehydsäure wäre durchaus nicht auffallend. Opiansäure geht, wie schon Mathiessen und Forster[1] festgestellt haben, beim Erwärmen mit concentrirter Kalilauge in Mekonin und Hemipinsäure über und Opiansäureester wird nach Goldschmiedt und Egger[2] durch alkoholische Cyankaliumlösung in Tetramethoxylhydrodiphtalyl und Hemipinsäureester übergeführt. Beide Reactionen sind vergleichbar der Bildung von Benzylalkohol und Benzoësäure aus Benzaldehyd bei Einwirkung von Alkalien.

Ich habe übrigens die Bildung von Phtalsäure und Phtalid bei Einwirkung verdünnter wässeriger Kalilauge auf Phtalaldehyd-

[1] Liebig's Ann., Suppl. Bd. 1, 332.

[2] Monatshefte für Chemie, 12, 49.

Digitized by Google

säure direct constatirt. Zu diesem Behufe wurden 3 *g* Phtalaldehydsäure mit 1·2 *g* festen Ätzkali in 200 *g* Wasser gelöst und 72 Stunden bei der Temperatur von 40° stehen gelassen. Hierauf wurde angesäuert und mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand des ätherischen Extractes konnte neben unveränderter Phtalaldehydsäure Phtalsäure und Phtalid enthalten. Da die erstere sich beim Kochen mit absolutem Alkohol sehr leicht esterificiren lässt, wurde dieser Umstand benützt, um sie von der Phtalsäure zu trennen. Die gesammte Substanzmenge wurde durch eine Stunde am Rückflusskühler mit absolutem Alkohol gekocht, 12 Stunden stehen gelassen und dann der Alkohol verdunstet. Der Rückstand wurde in der Kälte mit Natriumcarbonatlösung behandelt und auf diese Weise die Phtalsäure in Lösung gebracht. Es wurde nun abgesaugt und das angesäuerte Filtrat mit Äther extrahirt.

Das so erhaltene krystallisirte Product sinterte bei 173° und war bei 183° unter Zersetzung klar geschmolzen. Es sublimirte in Nadeln, die bei 120° sinterten und bei 126° geschmolzen waren. Es war also jedenfalls Phtalsäure entstanden. Die Ausbeute an Phtalsäure betrug kaum 10%.

Zum Nachweise des Phtalids wurde das Gemenge von Phtalid und Phtalaldehydsäureäthylester mit Salzsäure gekocht, um den Ester zu verseifen. Das durch Extrahiren mit Äther gewonnene Product wurde in der Kälte mit Sodalösung behandelt und der geringe ungelöst gebliebene Rückstand durch den Schmelzpunkt 73° als Phtalid erkannt.

Aus der angesäuerten Sodalösung wurde durch Äther die Hauptmenge der Phtalaldehydsäure zurückgewonnen, welche durch den Schmelzpunkt 96—97° charakterisirt wurde.

Ein Parallelversuch, der mit den gleichen Mengen bei derselben Temperatur ausgeführt wurde, während ein Luftstrom durch die Flüssigkeit ging, lieferte eine etwas bessere Ausbeute an Phtalsäure.

Schliesslich sei erwähnt, dass die zu diesen Versuchen verwendete Phtalaldehydsäure durch Esterificirung mit Alkohol und Behandlung mit Natriumcarbonat auf Phtalsäure geprüft wurde, ohne dass auch nur eine Spur derselben hätte nachgewiesen werden können.

Digitized by Google

Einwirkung von Hydroxylamin auf Diphtaliddimethylketon.

3 *g* Substanz und 1 *g* salzsaures Hydroxylamin wurden in 17 *cm*³ 10% Natronlauge unter Zusatz von Alkohol gelöst und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern und Verdünnen mit Wasser schied sich ein schmieriger Niederschlag aus, der durch Lösen in kaltem Eisessig und Abdunsten desselben über Kalk theilweise in fester Form erhalten wurde. Die unter dem Mikroskope undeutlich krystallinische Masse war in Wasser, Essigsäure, Essigäther und Benzol fast unlöslich. Auch in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Aceton und Chloroform löste sie sich nur sehr schwer, hingegen in verdünnter Kalilauge selbst in der Kälte mit gelber Farbe; Säuren fällten die Substanz wieder flockig aus.

Zur Analyse wurde die Substanz wiederholt mit heissem Benzol und dann mit verdünnter Essigsäure extrahirt. Sie hatte dann noch immer keinen scharfen Schmelzpunkt, denn sie fängt bei 181° zu sintern an, schmilzt aber erst bei 197—203°. Die ermittelten Zahlen entsprechen jedoch der Zusammensetzung des Diphtaliddimethylketoxims.

I. 0·2040 *g* Substanz gaben 0·5034 *g* Kohlensäure und 0·0852 *g* Wasser.
II. 0·2032 *g* Substanz gaben 7·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° und 746 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{19}H_{15}O_5N$
	I	II	
C	67·30	—	67·65
H	4·63	—	4·45
N	—	4·35	4·15

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtaliddimethylketon.

5 *g* Substanz wurden mit 2·8 *g* salzsaurem Hydroxylamin in 48 *cm*³ 10% Kalilauge und Alkohol gelöst und 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure schied sich ein Brei von gelblichen

Digitized by Google

Krystallen aus, die nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den constanten Schmelzpunkt 127—128° zeigten, obwohl die Substanz durch das Umkrystallisiren eine etwas dunkler gelbe Farbe angenommen hatte. Die Substanz ist in Methylalkohol, Alkohol und Äther sehr leicht löslich, weniger leicht in Wasser; in Benzol und Chloroform ist sie nur sehr wenig löslich. In kalter Sodalösung und Kalilauge ist sie merklich leichter löslich als in Wasser.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0·1949 *g* Substanz gaben 0·4575 *g* Kohlensäure und 0·0960 *g* Wasser.

II. 0·1945 *g* Substanz gaben 12 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° und 747 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
	I	II	
C	64·01	—	64·39
H	5·47	—	5·36
N	—	7·10	6·83

Löst man diesen Körper in kochendem Wasser, so bildet sich beim Erkalten eine Emulsion, welche sich allmälig unter Abscheidung schöner, weisser, verfilzter Blätter vom Schmelzpunkte 59—61° klärt. Die Substanz wurde mehrmals aus Wasser umkrystallisirt, wodurch keine Veränderung des Schmelzpunktes erzielt wurde. In Benzol, Alkohol, Äther, Essigäther, Chloroform, Eisessig und heissem Wasser ist sie leicht löslich, ebenso in Kalilauge und Sodalösung, weniger leicht in kaltem Wasser.

Bei der Analyse lieferte sie folgende Zahlen:

I. 0·1904 *g* Substanz gaben 0·4466 *g* Kohlensäure und 0·0959 *g* Wasser.

II. 0·2088 *g* Substanz gaben 12·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 16° und 731 *mm*.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
	I	II	
C	63·97	—	64·39
H	5·57	—	5·36
N	6·70	—	6·83

Es liegen also zwei isomere Verbindungen vor. Die Umlagerung der höher schmelzenden in die niedriger schmelzende geht nicht nur beim Kochen mit Wasser, sondern auch beim andauernden Erhitzen der ersteren auf 100° quantitativ vor sich. Erhitzt man eine gewogene Menge derselben im Trockenschranke auf die genannte Temperatur, so ist dieselbe nach etwa 2—3 Stunden ohne einen Gewichtsverlust erlitten zu haben, ganz verflüssigt. Beim Erkalten erstarrt sie zu einer gelben, glasartigen Masse, die aus sehr stark verdünntem Alkohol mit dem Schmelzpunkte des weissen, niedriger schmelzenden Isomeren ausfällt.

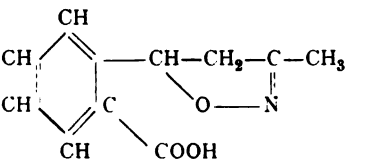
Beide Isomere gaben in concentrirt schwefelsaurer, verdünnt schwefelsaurer und alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid, Kaliumbichromat und Natriumnitrit keine Farbenreactionen.

Die auffallende Thatsache, dass bei einem nicht rein aromatischen Ketone die Bildung zweier isomerer Substanzen durch Einwirkung von Hydroxylamin beobachtet wurde, war zunächst nicht ohneweiters dahin zu interpretiren, dass es sich im vorliegenden Falle um stereochemisch isomere Oxime handle. Besonders naheliegend erschien die Möglichkeit der Bildung eines Isoxazolderivates, wie solche von Claisen und Lowmann[1] bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf 1, 3-Diketone, von Claisen,[2] sowie Claisen und Stock[3] auf 1, 3-Ketonaldehyde, von Rupe und Schneider[4] auf β-Halogenketone und noch von Anderen beobachtet worden sind. Die Annahme eines Isoxazolinringes würde eine Aufspaltung der Lactongruppe unter Bildung

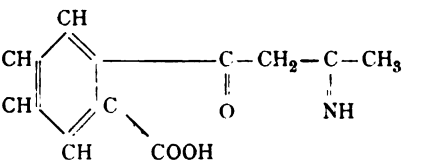
[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXI, 1149.
[2] Ebenda, XXIV, 3900.
[3] Ebenda, XXIV, 130.
[4] Ebenda, XXVIII, 965.

Digitized by Google

einer Carboxylgruppe voraussetzen, so dass der Substanz nachstehende Formel zukommen würde:



Für diese Formel oder diejenige eines daraus durch Umlagerung gebildeten Ketonimins:



die etwa noch in Betracht kommen könnte, liessen sich keine Anhaltspunkte gewinnen. Die nicht unbeträchtliche Löslichkeit der beiden Isomeren in kalter Sodalösung, die aber nur langsam und ohne merkliche Kohlensäureentwicklung stattfindet, sowie in Kalilauge, kann nicht als Beweis für die Gegenwart einer Carboxylgruppe dienen, denn die Muttersubstanz, das Phtaliddimethylketon, verhält sich gegen Carbonate und Laugen ganz ähnlich. Besonders aber spricht gegen die Annahme eines Isoxazolinringes der Umstand, dass beide Verbindungen beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren schon nach wenigen Minuten eine fast vollständige Zerlegung in Keton und Hydroxylamin erfahren. Das erstere konnte in beiden Fällen durch seine charakteristische Krystallform und den Schmelzpunkt, das letztere durch Reduction Fehling'scher Lösung nachgewiesen werden. Es scheinen daher wirklich stereochemisch isomere Oxime vorzuliegen.

Stereochemisch isomere Oxime bei Ketonen der Fettreihe wurden bereits von Angeli und Chiussi[1] bei der Acetacrylsäure beobachtet, doch wäre gerade dieser Fall, der nicht näher untersucht zu sein scheint, eventuell durch eine geometrische Isomerie der doppelten Bindung erklärlich.

---

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXV, 2207.

Digitized by Google

Ferner haben Knoevenagel[1] und Hagemann[2] je ein Oxim des Methylcyclohexenons dargestellt, deren Constitution nur durch stereochemische Isomerie erklärt werden kann.

Endlich haben in jüngster Zeit Harries und Jablonski[3] zwei isomere Oxime des Mesityloxides beschrieben, bei welchen sie die Annahme einer stereochemischen Isomerie machen. In allen drei erwähnten Fällen ist die Analogie mit dem mir vorliegenden insoferne nicht vollständig, als in ihnen Oxime mit doppelter Bindung die Erscheinung zeigen.

Ein Versuch, durch die Beckmann'sche Umlagerung eine Configurationsbestimmung der beiden Isomeren durchzuführen, gab nicht den gewünschten Aufschluss über die Constitution derselben. Derselbe wurde in folgender Weise vorgenommen:

7 *g* des höher schmelzenden Oxims, welches der labilen Form entspricht, wurden in 52 *g* Eisessig und 18 *g* Essigsäureanhydrid in der Kälte gelöst und in die klare Lösung Salzsäuregas eingeleitet. Hierauf wurde das Gemisch etwa 12 Stunden stehen gelassen und dann in Wasser gegossen. Aus der zuerst entstandenen Emulsion schieden sich nach kurzem Stehen Krystalle aus, die abfiltrirt und bis zur Constanz des Schmelzpunktes aus heissem Wasser umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise wurden etwa $1^1/_2$ *g* eines weissen, in breiten, bis 2 *cm* langen Nadeln krystallisirenden Körpers erhalten, der bei 99° bis 101° klar schmilzt. Neben diesem Producte wurde aus dem Filtrate noch ein Öl erhalten, welches nach längerem Stehen noch theilweise Krystalle vom obigen Schmelzpunkte lieferte.

Aus dem niedriger schmelzenden Oxime, der stabilen Form, wurde bei ganz gleicher Behandlung derselbe Körper erhalten, was wohl damit zu erklären ist, dass der höher schmelzende unter Einwirkung der Salzsäure bereits in der Kälte eine Umlagerung in die stabile Form erleidet.

Bei der Analyse des Reactionsproductes wurden nachstehende Zahlen erhalten.

---

[1] Liebig's Ann. der Chemie, *281*, 99.

[2] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXVI, 886.

[3] Ebenda, XXXI, 1371.

Digitized by Google

I. 0·1976 *g* Substanz gaben 0·4582 *g* Kohlensäure und 0·0869 *g* Wasser.

II. 0·1993 *g* Substanz gaben 0·4620 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.

III. 0·2105 *g* Substanz gaben 11·7 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 743 *mm*.

IV. 0·2170 *g* Substanz gaben 12·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 23° und 741 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden			
	I	II	III	IV
C.....	63·24	63·22	—	—
H.....	4·88	4·79	—	—
N.....	—	—	6·21	6·36

Da die bei der Beckmann'schen Umlagerung zu erwartenden Substanzen dieselbe Zusammensetzung wie das Oxim haben, ihnen daher nachstehende Procentzahlen zukommen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$
C	64·39
H	5·36
N	6·83,

so ist es klar, dass die Verbindung nicht das Product dieser Umlagerung sein konnte. Ich bemerke, dass die Substanz zwischen den beiden Verbrennungen nochmals umkrystallisirt worden ist, ohne den Schmelzpunkt zu verändern, und dass sie sich als chlorfrei erwies.

Beim Kochen mit rauchender Salzsäure und Extrahiren der sauren Lösung mit Äther wurde zunächst ein Öl erhalten, welches bald in den für Phtaliddimethylketon charakteristischen kochsalzähnlichen quadratischen Platten krystallisirte, die den Schmelzpunkt dieses Körpers (67—68°) zeigten.

Die extrahirte Flüssigkeit wurde alkalisch gemacht und reducirte sodann Fehling'sche Lösung energisch in der Kälte, was auf die Anwesenheit von Hydroxylamin schliessen lässt.

Digitized by Google

Dieses Verhalten schliesst, da die Reaction nahezu quantitativ verläuft, vollkommen aus, dass etwa ein verunreinigtes Umlagerungsproduct vorgelegen habe. Die gefundenen Zahlen stimmen annähernd für ein Acetylproduct des Oxims, wie aus nachstehender Zusammenstellung ersichtlich ist.

	Gefunden im Mittel	Berechnet für $C_{13}H_{13}NO_4$
C.....	63·23	63·16
H.....	4·84	5·26
N.....	6·28	5·67

Ich habe nun versucht, durch Abspaltung von Acetyl den Nachweis zu führen, dass eine Acetylverbindung entstanden war. Die kleine, noch vorhandene Substanzmenge wurde mit verdünnter Schwefelsäure eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht und dann abdestillirt. Das saure Destillat wurde neutralisirt, zur Trockene eingedampft und der Rückstand durch die Kakodylreaction als Acetat erkannt. Es dürfte also wohl kaum einem Zweifel unterliegen, dass in der That das Acetylproduct der stabilen Form des Oxims vorgelegen hat. Leider stand mir kein Material mehr zur Verfügung, um weitere Versuche, die Beckmann'sche Umlagerung zu vollziehen, anzustellen; es soll dies später nachgetragen werden.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtaliddimethylketon.

Bei der Einwirkung von molecularen Mengen von Phenylhydrazin auf Phtaliddimethylketon bei 60—70°, bei 100° und bei 150—160° im zugeschmolzenen Rohre wurde jedes Mal ein rothbraunes, schmieriges Product erhalten, welches nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Einwirkung von Brom auf Phtaliddimethylketon.

1 *g* Substanz wurde in Eisessig gelöst und mit einer Lösung von Brom in Eisessig, deren Gehalt bestimmt war, so lange versetzt, bis die Farbe des Broms bei schwachem Erwärmen nicht mehr verschwand. Es wurden unter Entwicklung von Bromwasserstoff 0·8 *g* Brom verbraucht, was etwa einem Moleküle

Digitized by Google

Brom entspricht. Es fand also jedenfalls Substitution eines Wasserstoffatomes gegen Brom statt, was gegen die Anwesenheit einer doppelten Bindung spricht. Das Bromproduct, welches durch Äther extrahirt wurde, war schmierig und konnte nicht krystallinisch erhalten werden.

Phtalaldehydsäure und Acetophenon.

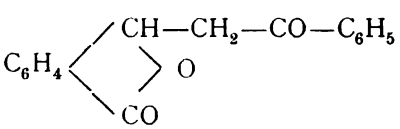
10 *g* Phtalaldehydsäure und 14 *g* Acetophenon wurden in 900 *g* Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von 40 *cm*³ 10% Natronlauge etwa 24 Stunden bei 40° stehen gelassen. Nach dem Erkalten wurde das überschüssige Acetophenon durch Ausschütteln mit Äther entfernt und die Lösung mit Salzsäure angesäuert. Die hiebei entstandene Emulsion setzte sich nach 1—2 Tagen zu reichlichen Krystallkrusten ab, die abgesaugt und wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt, verfilzte, weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkte 141—142° gaben. Die Ausbeuten waren sehr gut. Bei der Analyse gaben:

0·2138 *g* Substanz 0·5957 *g* Kohlensäure und 0·0920 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{12}O_3$
C.....	76·00	76·19
H.....	4·77	4·76

Das Verhalten dieser Substanz gegen Alkalien stimmte mit dem der Acetoncondensationsproducte überein, d. h. sie war in kalter Lauge nur sehr langsam, in warmer sofort mit gelber Farbe löslich. Dieser Umstand und ihr Verhalten gegen Brom sprechen dafür, dass auch hier ein analoges Product zu dem von Goldschmiedt aus Opiansäure und Acetophenon erhaltenen vorlag, welches demnach als Phtalidmethylphenylketon



anzusprechen war. Der Körper ist in Wasser und Äther sehr wenig, in Alkohol ziemlich leicht löslich.

Digitized by Google

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalidmethylphenylketon.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf das Keton in alkoholischer Lösung weder in der Kälte, noch bei längerem Kochen ein. Auch eine methylalkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin, welche mit dem Keton mehrere Stunden auf 150° erhitzt wurde, lieferte kein Oxim. Hingegen gab nachstehendes Verfahren ein gutes Resultat.

4 *g* Keton wurden mit 2 *g* salzsaurem Hydroxylamin und 40 *cm*³ 10% Natronlauge mit Alkohol in Lösung gebracht und einige Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern mit Salzsäure entstand zunächst eine Emulsion, aus der sich nach mehrstündigem Stehen weisse Nadeln ausschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren wurde eine bei 177° sinternde und bei 181—182° schmelzende Substanz gewonnen.

Bei einer Darstellung wurde neben diesem Körper in sehr geringer Ausbeute ein zweiter gewonnen, der sich bei 180° unter Gasentwicklung zersetzte und erst bei etwa 215° klar geschmolzen war. Leider gelang es nicht, diese Substanz in einer für die Analyse hinreichenden Menge darzustellen. Während sich das bei 181—182° schmelzende Oxim in heisser Sodalösung leicht löste, war das höher schmelzende vollständig unlöslich.

Die Analyse des ersteren gab nachstehende Zahlen:

I. 0·2076 *g* Substanz gaben 0·5447 *g* Kohlensäure und 0·0913 *g* Wasser.

II. 0·2064 *g* Substanz gaben 9·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 752 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$
	I	II	
C.....	71·55	—	71·91
H.....	4·88	—	4·87
N.....	—	5·39	5·24

Der Körper ist in Alkohol, Äther und heissem Benzol ziemlich löslich, in Wasser fast unlöslich. Er ist sehr lichtempfind-

Digitized by Google

lich; frisch bereitet ist er weiss, er färbt sich aber schon beim Filtriren an den dem Lichte zugekehrten Seiten des Trichters gelb, während der Niederschlag im Innern weiss bleibt. Eine kleine Quantität der Substanz wurde dem directen Sonnenlichte ausgesetzt und war schon nach einigen Minuten dunkelgelb, ohne den Schmelzpunkt verändert zu haben. Dagegen war eine andere Probe, die im Dunkeln aufbewahrt wurde, noch nach einigen Wochen rein weiss. Beim Umkrystallisiren der reinen Substanz aus Alkohol oder Benzol erhält man zuweilen rothe bis violette Lösungen, aus denen sie sich mit unverändertem Schmelzpunkte in Form von hellvioletten Nädelchen ausscheidet.

In kalter Kalilauge löst sich der Körper leicht auf und fällt aus der farblosen Lösung beim Ansäuern krystallisirt wieder heraus; auch hier war der Schmelzpunkt der gleiche geblieben. In Sodalösung löst er sich beim Erwärmen leicht, in der Kälte bei anhaltendem Schütteln ziemlich leicht, wenn auch ohne merkliches Aufbrausen zu einer schäumenden Lösung auf. Gegen Natriumbicarbonat verhält sich der Körper ebenso.

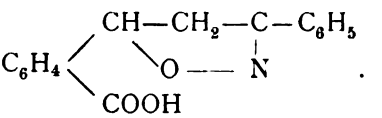
Da das in Rede stehende Product nach den Ergebnissen der Analyse zunächst für ein Oxim gehalten wurde, versuchte ich die Spaltung in Keton und Hydroxylamin durch Salzsäure auszuführen. Dieselbe gelang jedoch nicht; nach fünfstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure zeigten die beim Erkalten ausfallenden Krystalle den gewöhnlichen Schmelzpunkt, während das Filtrat Fehling'sche Lösung nicht reducirte. In concentrirter Schwefelsäure löst sich der Körper mit gelber Farbe und gibt mit oxydirenden Reagentien keine Farbenreactionen.

Auch die Configurationsbestimmung durch die Beckmann'sche Umlagerung scheiterte bei diesem vermeintlichen Oxime. 5 *g* desselben wurden in 30 *g* Eisessig und 8 *g* Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt. Nach längerem Stehen wurde mit Wasser verdünnt, wobei ein klebriger, schmieriger Niederschlag ausfiel, der sich an den Gefässwänden festsetzte. Die überstehende Flüssigkeit wurde decantirt und der Rückstand wiederholt gewaschen. Derselbe war in Alkohol, Benzol, Methylalkohol, Eisessig, Chloroform und Äther leicht löslich, schwerer in heissem Wasser und

Digitized by Google

fiel aus allen diesen Lösungsmitteln wieder schmierig aus. Beim Kochen der Schmiere mit concentrirter Salzsäure entstand schon in der Hitze ein weisser, krystallisirter Niederschlag, der sich nach dem Absaugen durch den Schmelzpunkt und seine Lichtempfindlichkeit als zurückgewonnenes Oxim erwies. Ein zweiter Versuch, bei welchem Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre bei 160° durch 4 Stunden zur Einwirkung kamen, gab beim Verdünnen eine ähnliche Schmiere, aus der durch Kochen mit concentrirter Salzsäure das unveränderte Ausgangsmaterial erhalten wurde.

Die auffallende Widerstandsfähigkeit dieser Verbindung gegen Salzsäure und ihre auffallende Löslichkeit in Soda insbesondere aber in Bicarbonatlösung machen es höchst wahrscheinlich, dass hier ein Isoxazolinderivat, und zwar 1-Carboxyphenyl-3-Phenylisoxazolin vorliegt, dem sonach nachstehende Formel zukommen müsste:



Einwirkung von Brom auf Phtalidmethylphenylketon.

2 *g* Substanz wurden in Eisessig gelöst und eine titrirte Lösung von Brom in Eisessig so lange zugesetzt, als bei gelindem Erwärmen Entfärbung eintrat; es wurden unter Entwicklung von Bromwasserstoff 1·3 *g* verbraucht, was etwa einem Moleküle Brom entspricht. In Wasser gegossen, schied sich das Bromproduct ölig ab, erstarrte aber nach kurzem Stehen harzig. In Wasser, Alkohol und Eisessig war es sehr leicht löslich; aus Benzol, Äther und Chloroform fiel es schmierig aus.

Einwirkung von Benzoylchlorid.

2 *g* Keton wurden mit 7·4 *g* Benzoylchlorid und 61 *cm*³ 10% Kalilauge 1½ Stunden geschüttelt und nach mehrstündigem Stehen abgesaugt. Das so erhaltene Product erwies sich als unverändertes Keton. Auch aus dem Filtrate wurde neben diesem nur Benzoësäure gewonnen.

Digitized by Google

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phtalidmethylphenylketon.

Nachdem die Versuche zur Darstellung eines Hydrazons in alkoholischer Lösung zu keinem Resultate führten, wurde das Keton ohne Lösungsmittel mit Phenylhydrazin erhitzt. 2 *g* Substanz wurden mit 0·9 *g* Phenylhydrazin 2 Stunden am Wasserbade erwärmt, wobei unter Ausscheidung von Wassertröpfchen eine zähflüssige Masse entstand. Dieselbe erstarrte beim Erkalten zu einem festen Kuchen, der in der Kälte mit Eisessig verrieben wurde. Die hiebei ungelöst gebliebenen gelben Krystalle wurden von der dunkelroth gefärbten Eisessiglösung abgesaugt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise wurden gelbliche, glitzernde Nädelchen erhalten, die bei 118—123° schmelzen. Auch aus der Eisessiglösung wurden beim Verdunsten über Kalk geringe Mengen dieses Körpers neben wenig unverändertem Ketone erhalten.

Bei der Analyse gaben:

I. 0·1985 *g* Substanz 0·5637 *g* Kohlensäure und 0·0941 *g* Wasser.

II. 0·2464 *g* Substanz 18·1 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 20° und 743 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$
	I	II	
C	77·43	—	77·19
H	5·26	—	5·26
N	—	8·21	8·18

Es haben somit ein Molekül des Ketons und ein Molekül Phenylhydrazin unter Austritt von einem Moleküle Wasser miteinander reagirt. Der eben beschriebene Körper ist in Chloroform und Alkohol sehr leicht, in Benzol und Eisessig etwas weniger, in Äther schwer und in Wasser fast gar nicht löslich. Mit concentrirter Schwefelsäure benetzt, färbt er sich zunächst dunkelroth und löst sich rasch mit gelber Farbe, die nach

Digitized by Google

kurzem Stehen in eine grüne übergeht. Der Zusatz eines Tropfens einer Eisenchloridlösung bewirkt, dass sich die Lösung dunkler grün färbt. Beim Verdünnen mit wenig Wasser wird sie zunächst nicht entfärbt; erst beim Zusatze von viel Wasser verschwindet die Färbung, wobei sich bei hinreichender Concentration ein weisser Niederschlag ausscheidet. Ein Tropfen einer Kaliumbichromatlösung erzeugt in der concentrirt schwefelsauren Lösung der Substanz eine rothe Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser in Grün übergeht. Kaliumnitrit verursacht keine Farbenreaction. Die alkoholische Lösung des Körpers zeigt mit den genannten Oxydationsmitteln keine Färbungen; concentrirte Salpetersäure färbt ihn roth. Fehling'sche Lösung wird von dieser Substanz nicht reducirt. In Alkalien ist sie selbst beim Kochen unlöslich. Durch concentrirte Salzsäure wird sie beim anhaltenden Kochen absolut nicht angegriffen.

Die in Benzol nach der Siedepunktsmethode ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung gab nachstehende Resultate.

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$
1.	10 260	0·1782	1·7369	0 155	299	342
2.	10·260	0·3155	3·0750	0·255	322	—

Ein anderes Reactionsproduct wird erhalten, wenn Phtalidmethylphenylketon und Phenylhydrazin in demselben relativen Mengenverhältnisse wie bei dem früheren Versuche im zugeschmolzenen Rohre 4—5 Stunden lang auf 170—190° erhitzt werden. Während das Gemenge beim Beginne der Reaction in der Hitze flüssig ist, erscheint es nach Ablauf dieser Zeit im Rohre erstarrt; die Abscheidung von Wasser konnte auch hier beobachtet werden. Die Schmelze wurde in der Kälte mit Eisessig verrieben, abgesaugt, und die am Filter gebliebenen Krystalle durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die so gewonnenen schwefelgelben Kryställchen bildeten

Digitized by Google

meist rosettenförmig angeordnete, in Wasser unlösliche Nadeln. die in Alkohol schwerer löslich sind, als der oben beschriebene Körper. Ein constanter Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden, doch erfolgt die Verflüssigung zwischen 170 und 200°.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·1999 *g* Substanz gaben 0·5643 *g* Kohlensäure und 0·0935 *g* Wasser.

II. 0·2038 *g* Substanz gaben 15·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 19° und 735 *mm*.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$
	I	II	
C	76·99	—	77·19
H	5·19	—	5·26
N	—	8·28	8·18

Der Körper ist somit dem zuerst beschriebenen isomer, und beide Verbindungen besitzen die Zusammensetzung des zu erwartenden Hydrazons. Dieses höher schmelzende Isomere ist in Alkohol, Äther, Eisessig und Nitrobenzol leicht, in Benzol schwer löslich.

In concentrirter Schwefelsäure löst es sich je nach der Concentration röthlich bis dunkelroth. Der Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung bewirkt eine dunkelblaue Färbung der Lösung (wie Berliner Blau), bei grösserer Concentration die Ausscheidung eines dunkelblauen Niederschlages. Beim Verdünnen dieser schwefelsauren Lösung mit Wasser wird dieselbe vollständig entfärbt, während sich ein rother amorpher Niederschlag ausscheidet. Wurde nicht allzuviel Wasser hinzugefügt, so lässt sich durch Zusatz von concentrirter Schwefelsäure die ursprüngliche blaue Färbung wieder hervorrufen. Der durch Verdünnung entstandene rothe Niederschlag löst sich leicht in Alkohol mit gelblicher, bei Gegenwart von Säure mit rother Farbe.

Wenn man zur Lösung der Substanz in concentrirter Schwefelsäure einen Tropfen Kaliumbichromatlösung hinzufügt,

Digitized by Google

so entsteht zunächst eine violette Färbung, die beim weiteren Zusatze von Kaliumbichromat in dunkelblau, roth und endlich in gelbbraun übergeht. Beim Verdünnen mit Wasser färbt sich die Lösung zunächst grün; bei weiterer Verdünnung wird sie unter Ausscheidung eines rothen Niederschlages entfärbt.

Ein Krystallsplitter von Natriumnitrit bringt in einer concentrirt schwefelsauren Lösung, die eine grössere Menge der Verbindung enthält, eine gelbbraune Färbung hervor. Versetzt man mit mehr Natriumnitrit, oder lässt man längere Zeit stehen, so färbt sich die Flüssigkeit nacheinander braun, violett und endlich dunkelroth. Diese letzte, rothe Färbung wird durch weiteren Zusatz von Nitrit nicht mehr verändert und ist wesentlich dunkler, als die der ursprünglich verwendeten schwefelsauren Lösung. Nimmt man zu dieser Reaction eine verdünntere Lösung, so beobachtet man zunächst eine schöne hellgrüne Färbung, die aber bei weiterem Nitritzusatze endlich wieder in dasselbe Roth übergeht, welches auch bei der concentrirten Lösung als Endreaction beobachtet wurde. Verdünnt man die so erhaltene rothe Lösung mit Wasser, so wird sie zuerst grün; beim weiteren Zusatze von Wasser scheidet sich ein blauer, flockiger Niederschlag ab.

Alle diese Reactionen sind in hohem Grade empfindlich, und die Erscheinungen von der Concentration und der Menge des Reagens insoferne abhängig, als es unter wechselnden Bedingungen leicht vorkommt, dass eine oder die andere der successive auftretenden Färbungen nicht zur Beobachtung gelangt.

Ähnliche Farbenreactionen, wie die concentrirt schwefelsaure Lösung, zeigt auch die verdünnt alkoholische Lösung dieser Substanz bei Gegenwart von Schwefelsäure. Die ursprünglich gelbgrün gefärbte, alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen Eisenchloridlösung intensiv roth gefärbt. Zusatz von Kaliumbichromat färbt vorübergehend blau, welches sofort in Roth übergeht. Jeder weitere Tropfen der hinzugefügt wird, bewirkt nacheinander diese beiden Färbungen. Bei Abwesenheit von Schwefelsäure gehen diese Reactionen nicht vor sich.

Concentrirte Salpetersäure färbt den Körper sofort blau.

Digitized by Google

Fehling'sche Lösung wird auch bei anhaltendem Kochen durch diese Verbindung nicht reducirt. Dieselbe löst sich nur langsam beim Schütteln in kalter, leicht in heisser Natriumcarbonatlösung zu einer wie Seifenlösung schäumenden Lösung. Säuert man diese Lösung an, so fällt ein amorpher Niederschlag heraus, der sich durch den Schmelzpunkt und die Farbenreactionen als unveränderte Substanz erweist. Bei Anwendung genügend concentrirter Sodalösung im Überschusse beobachtet man beim Erkalten, wohl in Folge von Aussalzung, die Ausscheidung schöner durchsichtiger Nadeln; diese lösen sich auf Zusatz von Wasser sehr leicht auf und sind wohl als Natriumsalz zu betrachten. Noch leichter löst sich die Substanz in Kalilauge und Ammoniak. Das Ammoniaksalz zersetzt sich aber beim Eindampfen seiner Lösung, ja sogar schon beim Abdunsten des überschüssigen Ammoniaks über Schwefelsäure, wobei der unveränderte Körper wieder herausfällt. Von Wichtigkeit ist die Thatsache, dass sich die Substanz beim Schütteln mit einer mit Kohlendiodyd gesättigten Natriumbicarbonatlösung allmählich zu einer schäumenden Flüssigkeit auflöst; die filtrirte Lösung scheidet auf Zusatz von Salzsäure sofort einen Niederschlag ab.

Die in Benzol ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen nach der Siedemethode gaben nachstehende Zahlen:

	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Erhöhung	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2$
1.	11·45	0·1769	1·5449	0·090	438	342
2.	11·45	0·3296	2·8786	0·155	495	
3.	12·90	0·1530	1·1861	0·067	472	
4.	12·90	0·3659	2·8364	0·146	518	

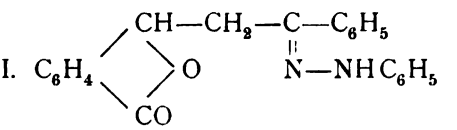
Endlich wurde auch versucht, das eine Isomere in das andere umzulagern. Zu diesem Behufe wurde die bei 118—123°

Digitized by Google

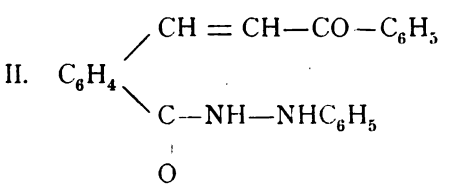
schmelzende Verbindung im zugeschmolzenen Rohre auf 170° erhitzt, bei welcher Temperatur das höher schmelzende Isomere entsteht. Nach einstündigem Erhitzen wurde das Rohr geöffnet und die gebildete Schmelze aus Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Product sinterte bei 155° und schmolz bei 170—178°. Es zeigte die dem höher schmelzenden Producte zukommenden Farbenreactionen. Dies weist darauf hin, dass eine fast vollständige Umlagerung des bei 118—123° schmelzenden Körpers in den isomeren vor sich gegangen ist.

Will man nun den Versuch machen, sich auf Grund der vorliegenden Beobachtungen Rechenschaft über die Structur der beiden eben beschriebenen Substanzen zu geben, so wird zunächst Folgendes in Betracht gezogen werden müssen. Die beiden Körper entstehen unter Wasserabspaltung aus Phenylhydrazin und einem Ketone, das gleichzeitig ein Lacton ist; es ist also der Eintritt des Phenylhydrazins in das Molekül des Ketons auf mehrfache Weise möglich.

Das Phenylhydrazin kann mit dem Ketone entweder ein wahres Hydrazon

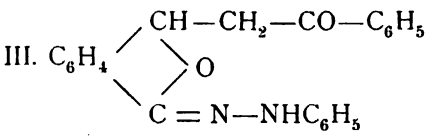


liefern, das in zwei stereochemisch isomeren Formen vorliegen könnte, oder es kann auf die Lactongruppe einwirken. In diesem Falle könnte durch Aufspaltung des Lactonringes ein Hydrazid entstehen und die dadurch gebildete Hydroxylgruppe mit einem Wasserstoffatome der benachbarten Methylengruppe als Wasser austreten, so dass nachstehende Formel massgebend wäre:

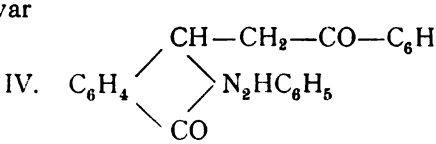


Ferner erscheint auch eine hydrazidartige Structur unter Beibehaltung der Lactongruppe im Sinne der Formel

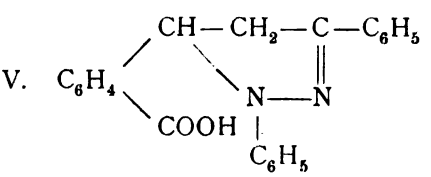
Digitized by Google

III. 

für einen der beiden Körper möglich. Oder es wären analoge Formeln in Erwägung zu ziehen, wie sie von R. Meyer und Saul[1] für die aus Fluoran und Diphenylphtalid mit Phenylhydrazin entstehenden Verbindungen vorgeschlagen worden sind, und zwar

IV. 

wobei unentschieden bleiben würde, ob ein fünf- oder ein sechsgliedriger Ring entsteht. Ausserdem aber erscheint es in hohem Grade wahrscheinlich, dass einmal gebildetes Hydrazon unter Aufspaltung des Lactonringes ein Pyrazolinderivat liefert, so dass auch die, nachstehender Formel

V. 

entsprechende, Constitution zu discutiren sein wird.

Es sollen nun diese Möglichkeiten in Bezug auf das bei niederer Temperatur gebildete Isomere erwogen werden. Dasselbe ist gewiss kein normales Hydrazon, denn in diesem Falle müsste es sich, da die Lactongruppe erhalten wäre, in Laugen wie alle Lactone leicht lösen. Die Substanz ist aber auch gegen concentrirte Laugen selbst bei anhaltendem Kochen vollständig resistent; diese Beständigkeit gegen Laugen spricht aber, ebenso wie jene gegen Säuren, auch gegen die Auffassung, dass die Substanz ein Hydrazid sein könnte; auch reducirt sie Fehling'sche Lösung nicht, was bei den Hydraziden geschieht. Dass die Substanz in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln Farbenreactionen gibt, kann dem gegenüber

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXVII, 1271.

Digitized by Google

nicht als Argument für eine Hydrazidformel geltend gemacht werden, und zwar umso weniger, als dieselben mit der Bülow'schen Reaction in Bezug auf die Färbungen nicht übereinstimmen.

Übrigens ist diese Reaction unverlässlich und nicht geeignet, sicheren Aufschluss zu geben, da sie auch bei Hydrazonen beobachtet wurde und es anderseits Hydrazide gibt, welche sie nicht zeigen. So haben Miller und Rohde[1] gefunden, dass das Hydrazon des Phenylacetons die Bülow'sche Reaction gibt. Ferner haben Neufville und Pechmann[2] für gewisse Phenylhydrazone, Phenylosazone, Methylhydrazone und Methylosazone dasselbe nachgewiesen. Endlich beschreiben Thiele und Pickard[3] zwei isomere Hydrazone, welche beide die Bülow'sche Reaction geben.

Anderseits hat aber Widmann[4] gezeigt, dass bei gewissen Hydraziden (α-Isobutyril-, α-Cuminoyl- und α-Phenylglycinylphenylhydrazid) die genannte Reaction nicht auftritt. Nach Pechmann und Runge[5] ist sie geeignet, Hydrazide und Hydrazone der Phenyl- und Paratolylreihe von einander zu unterscheiden.

Durch diese Erwägungen müssen für die in Rede stehende Substanz die Formeln I, II und III als ausgeschlossen betrachtet werden. Auch die Formel V kommt nicht in Betracht, da sie eine freie Carboxylgruppe enthält und dem Körper die für Pyrazolinderivate charakteristischen Reactionen fehlen. Hiernach muss man die Formel IV als der Structur der Substanz entsprechend betrachten.

Die höher schmelzende Substanz, die bei höherer Temperatur entsteht und aus der isomeren durch Umlagerung beim Erhitzen ebenfalls gebildet wird, ist gewiss kein Hydrazid, obwohl sie in concentrirt schwefelsaurer Lösung mit Oxydationsmitteln die Bülow'sche Reaction gibt, denn auch sie reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Sie dürfte auch kein Hydrazon sein,

---

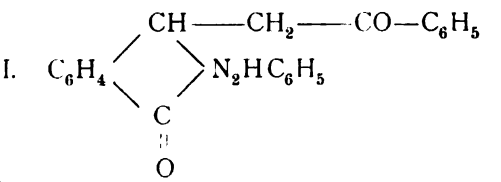
[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., XXIII, 1074.
[2] Ebenda, XXVI, 1045.
[3] Ebenda, XXXI, 1250.
[4] Ebenda, XXVII, 2964.
[5] Ebenda, XXVII, 1697.

Digitized by Google

weil sie die Pyrazolinreaction gibt und auch ihre Reaction in concentrirter Schwefelsäure mit Oxydationsmitteln übereinstimmt mit jener, welche das 1, 3, 5-Triphenylpyrazolin Knorr's[1] bei gleicher Behandlung zeigt. Es würde sich dieses Pyrazolin in seiner Structur nur dadurch von einer Substanz, der die Formel V zukäme, unterscheiden, dass die in Stellung 5 stehende Phenylgruppe in der *o*-Stellung carboxylirt wäre. Es wäre demnach zunächst die Frage zur Entscheidung zu bringen, ob die Substanz wirklich eine Carboxylgruppe enthält. Es lässt sich nicht leugnen, dass die Lösung der Substanz in Sodalösung, wenn sie auch schon in der Kälte durch längeres Schütteln bewirkt wird, nichts von der Lebhaftigkeit zeigt, welche Säuren hiebei eigenthümlich ist, doch spricht anderseits die Löslichkeit in Bicarbonat für die Säurenatur der Substanz. In Kalilauge löst sie sich schon in der Kälte sehr leicht und schneller als alle untersuchten Körper, in welchen noch die Lactongruppe enthalten ist.[2]

Für die Annahme einer Carboxylgruppe scheint der ebenfalls bereits erwähnte Umstand zu sprechen, dass bei der Bestimmung des Moleculargewichtes nach der Siedepunktsmethode in Benzol zu hohe und mit der Concentration wachsende Werthe gefunden wurden (berechnet 342, gefunden 438, 495 und 472, 518).

Nimmt man für die beiden Substanzen die nach obigen Entwicklungen sich als wahrscheinlich ergebenden Formeln

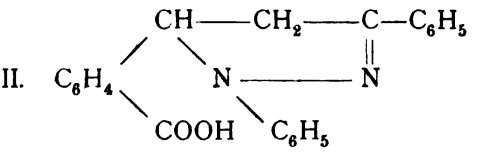


[1] Ber. d. Deutschen chem. Gesellsch. XXI, 1200.

[2] Ich dachte, dass man vielleicht durch Titration der Substanz mit $^1/_{10}$-normal Kalilauge Aufschlüsse über dieselbe erhalten könnte. Dieselbe wurde in alkoholischer Lösung vorgenommen. 0·1278 *g* verbrauchten 3·8 *cm*^{3} $^1/_{10}$-normal Kalilauge, woraus sich das Moleculargewicht 337 (statt berechnet 342) ergibt. Dieses Verhalten gegen Kalilauge beweist aber gar nichts für die Annahme einer Carboxylgruppe, da, wie ich mich überzeugt habe, sich auch Lactone, wie Phtalid, Pseudomekonin, Phtalidmethylphenylketon in gleicher Weise sehr gut titriren lassen.

Digitized by Google

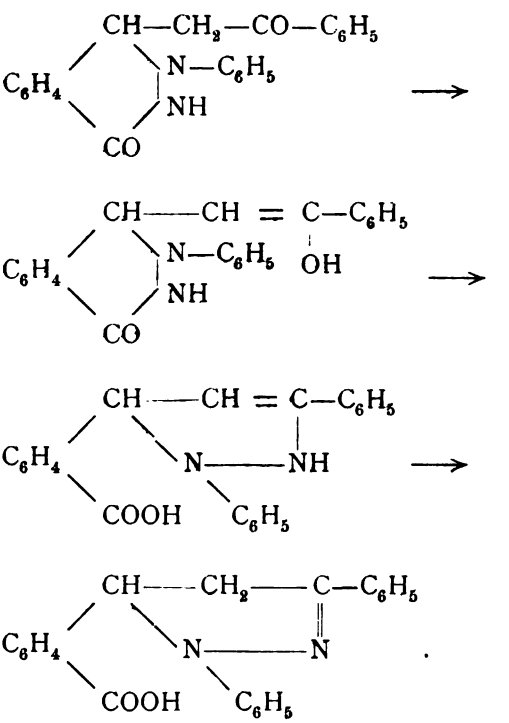
und



II.

als richtig an, so könnte der Übergang der Verbindung I in jene, die mit II bezeichnet wurde, in der Weise erfolgend gedacht werden, dass die Bindung zwischen dem Carbonyl und Stickstoff bei hoher Temperatur gelöst wird, der Stickstoff mit der enolisirten Ketonform unter Wasseraustritt reagirt, während das Wasser gleichzeitig zur Bildung von Carboxyl Verwendung fände.

Es würden sich hiefür etwa folgende Umwandlungsphasen formuliren lassen, wobei ein stickstoffhältiger Sechserring der Betrachtung zu Grunde gelegt wird:



Digitized by Google

Hemmelmayr[1] hatte seinerzeit durch Erhitzen des Mekoninmethylphenylketons mit überschüssigem Phenylhydrazin auf 130° ein Product erhalten, in welchem auf ein Molekül des Ketons zwei Moleküle Phenylhydrazin eingewirkt hatten; ich habe nun analoge Versuche mit dem Phtalidmethylphenylketon gemacht.

3 *g* Keton (1 Molekül) und 3 *g* Phenylhydrazin (2 Moleküle) wurden 2 Stunden am Wasserbade erhitzt und dann in kaltem Eisessig gelöst; die ungelöst bleibenden Krystalle erwiesen sich nur als die oben beschriebene, bei 118—123° schmelzende Verbindung.

Dieselben Mengen wurden im geschlossenen Rohre $4^1/_2$ Stunden auf 170—190° erhitzt. Nach Ablauf dieser Zeit war das Reactionsgemenge in der Hitze noch immer flüssig, während sich viel Wasser ausgeschieden hatte. Beim Öffnen des Rohres wurde Druck im Innern derselben beobachtet. Die erkaltete Schmelze wurde wie gewöhnlich mit Eisessig verrieben und löste sich unschwer vollständig; jedoch schon nach einigen Minuten begannen gelbe Krystalle auszufallen und nach einigen Stunden war die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei erstarrt, der abgesaugt und wiederholt mit siedendem Alkohol extrahirt wurde, wobei eine dunkle Schmiere in Lösung gebracht und die Krystalle fast vollständig entfärbt wurden. Diese, kleine Nädelchen, sind in Wasser, Alkohol, Äther und Petroläther unlöslich, in heissem Amylalkohol, Essigäther und Eisessig leicht löslich. Da die Substanz aus den letzteren Lösungsmitteln nur schmierig herausfiel, konnte sie nicht durch Umkrystallisiren, sondern nur durch Extrahiren gereinigt werden. Ihr Schmelzpunkt ist unscharf. Bei 157° beginnt sie zu sintern, bei 163° sich zu verflüssigen, bei 175° ist sie klar geschmolzen.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0·2043 *g* Substanz gaben 0·5806 *g* Kohlensäure und 0·1002 *g* Wasser.

II. 0·2211 *g* Substanz gaben 25·2 cm^3 feuchten Stickstoff bei 14° und 746 *mm*.

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIII, 667.

Digitized by Google

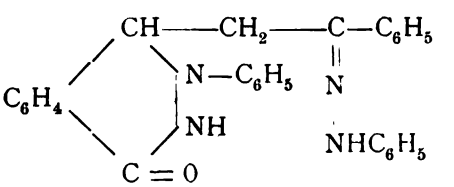
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{24}N_4O$
	I	II	
C.....	77·50	—	77·77
H.....	5·44	—	5·55
N.....	—	13·16	12·96

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner Farbe. Wirft man einige Krystalle derselben in etwas concentrirte Schwefelsäure, der ein Tropfen Eisenchloridlösung zugesetzt wurde, so entsteht eine schöne violette Farbe (wie die Bülow'sche Reaction). Kaliumbichromat und Natriumnitrit geben unter gleichen Bedingungen rothe Färbungen, deren Schattirung und Reinheit von der Concentration stark abhängig ist. Alle diese Färbungen sind ziemlich unbeständig.

Es ist bemerkenswerth, dass die auf analoge Weise von Hemmelmayr dargestellte Verbindung keine Farbenreactionen mit obigen Reagentien gibt.

In Alkalien ist meine Substanz selbst beim anhaltenden Kochen vollständig unlöslich. Der Umstand, dass die Substanz in Bezug auf ihre Farbenreactionen sich ähnlich dem bei 118° bis 123° schmelzenden Reactionsproducte des Ketons mit Phenylhydrazin verhält, berechtigt zu der Annahme, dass in ihr ein Phenylhydrazinrest in der gleichen Weise eingetreten ist, und man wird dann unter der Voraussetzung, dass ersterer Verbindung wirklich die ihr zugeschriebene Structurformel zukommt, der in Rede stehenden die Constitutionsformel



zuschreiben dürfen, wonach sie als Hydrazon der ersteren erscheint.

Digitized by Google

Hiemit im Einklange würde ihre Beständigkeit gegen concentrirte Laugen, selbst bei Kochhitze, stehen, der Mangel der Pyrazolinreaction, auf welche, da der Körper in Alkohol unlöslich ist, in amylalkoholischer Lösung geprüft wurde, ferner die Thatsache, dass die Verbindung in amylalkoholischer Lösung mit Fehling'scher Lösung gekocht, selbst bei stundenlangem Kochen keine Reduction zeigte.

Weitere Versuche zur Stütze der discutirten Formeln sind in Aussicht genommen.

Digitized by Google

Notiz über das Verhalten des Phtalids bei der Destillation mit Kalk

von

Hans Krczmař.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

Phtalid wurde mit der dreifachen Menge reinen, ausgeglühten Kalkes gemengt, in einem Glasrohre, durch das ein langsamer Wasserstoffstrom geleitet wurde, erhitzt. Die Temperatur wurde zunächst so niedrig wie möglich gehalten, sie war nicht höher als eben nothwendig, um das Phtalid zu destilliren, dessen Siedepunkt bei 290° liegt.

Es ging eine Flüssigkeit über, die, zunächst wasserhell, gegen das Ende der Destillation, wo die Temperatur etwas gesteigert wurde, eine bräunlichgelbe Färbung annahm.

In das vordere, weniger erhitzte Ende der Röhre sublimirte eine gelbe krystallinische Masse, die durch Erhitzen aus dem Rohre herausdestillirt und besonders aufgefangen wurde.

Im Rohre selbst waren nur geringe Anzeichen von Verkohlung zu sehen.

Das flüssige Destillationsproduct wurde fractionirt, wobei eine wasserhelle Flüssigkeit zwischen 81 und 110° überging und im Fractionskölbchen eine gelbbraune Masse zurückblieb.

Auf diese Weise waren aus 35 *g* Phtalid 17 *g* flüssiges und 2 *g* festes Destillat erhalten worden.

Der flüssige Antheil wurde nun fractionirt, wobei die Hauptmenge (circa zwei Drittel) zwischen 81 und 83° überging. Der Rest wurde in Fractionen, die von 84—95° und von 95 bis 110° übergingen, aufgefangen.

Digitized by Google

Der bei 83° siedende Antheil erstarrte bei Eiskühlung und gab bei Behandlung mit Salpeter-Schwefelsäure Nitrobenzol, ist somit als Benzol identificirt worden.

Die Fraction 95—110 wurde behufs des Nachweises von eventuell vorhandenem Toluol mit Chromsäure oxydirt. Die Anwesenheit einer sehr geringen Menge Benzoësäure konnte nur durch den Geruch constatirt werden; ein Isoliren der Säure war in Anbetracht der äusserst geringen Menge derselben nicht möglich.

Das feste Destillationsproduct wurde nochmals destillirt und zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 211°.

Da zu erwarten war, dass sich bei der Destillation des Phtalids mit Kalk hochmoleculare Kohlenwasserstoffe, wie Phenanthren, Anthracen oder Stilben, bilden könnten, so lag es nahe, den so erhaltenen Körper für Anthracen zu halten.

Um dies festzustellen, wurde er nach den Angaben von Claus[1] in heisser alkoholischer Lösung mit Brom behandelt, wobei sich beim Erkalten ein Körper ausschied, der den Schmelzpunkt 274° zeigte und sich als Anthrachinon erwies.

Dadurch war die Identität des Destillationsproductes als Anthracen festgestellt.

An dem Geruche desselben glaube ich die Anwesenheit geringer Mengen Diphenyl erkannt zu haben.

Was die Reaction bei dieser Behandlung des Phtalids anbelangt, so dürfte dieselbe in der Weise vor sich gehen, dass CO_2 abgespalten und unter Austritt von Wasserstoff eine Aneinanderlagerung der Reste eintritt, wodurch das Auftreten von Anthracen seine Erklärung findet.

Die Bildung des Benzols ist schwerer zu erklären. Toluol hätte allenfalls auftreten können; dasselbe gibt zwar beim Durchleiten durch ein in heller Rothgluth befindliches Rohr Benzol; eine solche Bedingung war aber nicht vorhanden, da, wie schon oben erwähnt, die Temperatur, bei der die Destillation vorgenommen wurde, unter Rothgluth lag.

[1] B. 10, 926.

Digitized by Google

Über die Acetylirung mit Zuhilfenahme von Schwefelsäure

von

Zd. H. Skraup,

w. M. k. Akad.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Vor Kurzem hat J. Thiele[1] von Neuem aufmerksam gemacht, wie rasch die Acetylirung vermittelst Essigsäureanhydrid nach Zusatz von concentrirter Schwefelsäure verlauft. Ich möchte zunächst darauf aufmerksam machen, dass die Priorität dieser Beobachtung ganz bestimmt Franchimont zukommt, denn dieser hat die Cellulose in eine eilffach acetylirte Triglucose nicht, wie Thiele citirt, dadurch übergeführt, dass er sie mit Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und Schwefelsäure in Reaction brachte, sondern als wasserentziehendes Mittel ausschliesslich Schwefelsäure verwendete.

Die Beschreibung in den Berichten[2] ist nicht ganz unzweideutig, jene, die aber Franchimont in den Comptes-rendues[3] liefert, macht dies ganz zweifellos. Die Acetylirung mit Hilfe von concentrirter Schwefelsäure ist seit vielen Jahren im hiesigen Institute in Gebrauch, und hat sich gezeigt, dass sie nicht nur glatter und rascher verlauft als andere Methoden, sondern auch zum Ziele führen kann, wo diese versagen. So gibt Schleimsäure, mit Schwefelsäure acetylirt, sehr leicht die krystallisirte Tetracetylverbindung, während die Acetylirung

---

[1] Berl. Ber., 1898, 1249.

[2] 1879, 1941.

[3] 89, 711.

Digitized by Google

mit Acetylchlorid oder mit Anhydrid und geschmolzenem Natriumacetat nur amorphe Producte liefert.

Die Acetylirung verlauft häufig unter explosionsartigem Aufkochen, und ist es darum oft rathsam, die Schwefelsäure mit Anhydrid vermischt zuzufügen. Nebenbei bemerkt, erfolgt auch beim Mischen von Anhydrid mit concentrirter Schwefelsäure starke Erwärmung. Der rasche Verlauf der Reaction ist auch bei verschiedenen Vorlesungsversuchen sehr bequem; so lässt sich die Bildung von Essigäther sehr auffallend und rasch demonstriren.

10 cm^3 einer Mischung von je einem Molekül Alkohol und Anhydrid mit 1 cm^3 Anhydrid vermischt, der $^1/_{20}$ cm^3 concentrirte Schwefelsäure enthält, kommen unter knatterndem Geräusch momentan zum Kochen und Überschäumen, und es tritt heftiger Essigäthergeruch auf, insbesondere wenn das Schwefelsäuregemisch nicht ganz abgekühlt ist.

Bei einigen Acetylirungen hat sich auch gezeigt, dass die rasche Beschleunigung der Reactionsgeschwindigkeit schon durch ganz ausserordentlich geringe Mengen von Schwefelsäure erreicht wird.

Gelegentlich der Darstellung grösserer Quantitäten von Tetracetylschleimsäurediäthylester durch Acetylirung von Schleimsäurediäthylester wurde, nachdem Operationen mit nach dem üblichen Sinne »kleinen Schwefelsäuremengen« sehr günstig verlaufen waren, untersucht, wie weit diese reducirt werden können.

200 g Schleimsäureäthylester und 600 g Anhydrid wurden mit 1 cm^3 Anhydrid vermischt, der $^1/_{20}$ cm^3 concentrirte Schwefelsäure $= 0{\cdot}09\,g$, also ein Hundertstel Procent des Gesammtgemisches, enthielt. Die Anfangstemperatur war 18·5°, sie stieg sofort nach dem Zusatz, war nach zwei Minuten 28, nach fünf Minuten 50, nach acht Minuten 95°, und ging der Schleimsäureester vollständig in Lösung. Nach dem Erkalten wurde filtrirt, die Krystallisation aus Eisessig krystallisirt. Sie war reiner Tetracetylester und dem Gewicht nach 79% der Theorie.

Die Reaction tritt aber noch bei kleineren Mengen ein. Bei einem zweiten Versuche wurden die früher angeführten Mengen beibehalten, aber nur 0·0025 g Schwefelsäure (1 cm^3

Digitized by Google

der früheren Lösung mit Anhydrid auf 20 cm^3 gebracht und hievon 1 cm^3) zugefügt. Die Anfangstemperatur von 17° war in 18 Minuten auf 18°, in weiteren 15 Minuten auf 18·5° gestiegen. Bei dem langsamen Verlauf der Reaction war zu befürchten, dass sie nicht vollständig vor sich gehen könnte, und um das Ausgangsmaterial nicht unnütz zu opfern, wurden daher die restlichen 19 cm^3 zugefügt. Die Reaction trat hierauf mit derselben Energie und Geschwindigkeit ein wie im ersten Falle, und lieferte sie auch dieselbe Ausbeute. Es sind also wenige Zehntausendstel Procente Schwefelsäure hinreichend, um die Acetylirung einzuleiten.

Schliesslich sei bemerkt, dass die von Wenzel[1] ausgearbeitete Methode der Acetylbestimmung im Wesentlichen von Franchimont[2] zuerst angegeben worden ist und später von mir[3] etwas abgeändert wurde. Beides ist in dem von Wenzel mitgetheilten Literaturverzeichniss unerwähnt geblieben.

---

[1] Monatshefte für Chemie, 1897, 658.

[2] Berl. Ber., 1879, 1940.

[3] Ebenda, 1893, 478.

Digitized by Google

Zur Kenntniss der dem Cinchonin isomeren Basen

von

V. Cordier v. Löwenhaupt.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Nach verschiedenen Untersuchungen geht das Cinchonin in isomere Verbindungen über, wenn es entweder mit starken Säuren erwärmt oder in Halogenwasserstoffadditionsproducte verwandelt und aus diesen Halogenwasserstoffsäure wieder abgespalten wird. Zur Vervollständigung unserer Kenntnisse habe ich untersucht, ob auch bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin neben der Addition eine Umlagerung stattfindet und ausserdem aus dem Hydrobromcinchonin mit verschiedenen Agentien Bromwasserstoffsäure wiederum abgespalten. Ähnliche Versuche sind vor einigen Jahren schon von Jungfleisch und Léger ausgeführt worden (Comptes-rend., CVI, p. 68). Im Nachstehenden wird sich herausstellen, dass ausser den von den genannten Chemikern unter diesen Umständen nachgewiesenen Isomeren des Cinchonins noch eines gebildet wird, das sie nicht beschreiben, und dass das von ihnen als Apocinchonin (Hesse, Ann. der Chem., 205, 323) aufgefasste Spaltungsproduct im Wesentlichen gleichfalls eine von den bisher beschriebenen Isomeren verschiedene Substanz ist.

600 *g* saures bromwasserstoffsaures Cinchonin wurden in Antheilen von 300 *g* mit der zehnfachen Menge Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 126° C. am kochenden Wasserbad erhitzt. Die Abscheidung des Additionsproductes beginnt schon nach kurzem Erhitzen, ist aber erst nach mehreren Stunden

Digitized by Google

beendet. Es wurde im Ganzen acht Stunden erwärmt. Als erste Krystallisation fielen 497 *g* aus, die zuerst mit Bromwasserstoffsäure, dann mit wenig Wasser gewaschen wurden. Durch Abdestilliren der Bromwasserstoffsäure aus dem Filtrat im Vacuum wurden noch drei Krystallisationen gewonnen, und zwar 79 *g*, 114 *g*, 113 *g*, endlich 80 *g* durch Eindampfen der letzten Mutterlauge, die schon tief dunkel gefärbt waren. Die erste Krystallisation ist nahezu reines bromwasserstoffsaures Cinchoninhydrobromid, denn sie zeigte den theoretischen Bromgehalt, der auch nach dem Umkrystallisiren sich nicht änderte.

I. 0·0986 *g* geben direct analysirt 0·1017 *g* AgBr.
II. 0·1655 *g* nach dem Umkrystallisiren 0·1715 *g* AgBr.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}N_2OBr.2HBr$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br.....	44·69%	44·22%	44·45%

Aus dieser ersten Krystallisation wurde durch Lösen von je 100 *g* in 1400 cm^3 50% Alkohol und Fällen mit Ammoniak das Hydrobromcinchonin dargestellt, und ausschliesslich mit diesem Product die folgenden Spaltungen ausgeführt. Dieses hatte den Schmelzpunkt 185° C. und die Eigenschaften, die Skraup und Koenigs angegeben haben.

Spaltung mit alkoholischer Kalilauge.

Hiezu wurden in 3 *l* 95%-Alkohol 200 *g* Kaliumhydroxyd gelöst, dann 100 *g* fein gepulvertes Hydrobromcinchonin eingetragen und das Gemisch acht Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Die aus einer Probe durch Wasser ausgefällte Base erwies sich sodann als bromfrei. Der Alkohol wurde nun auf ungefähr $^1/_3$ Volum abdestillirt, dann in der Schale noch weiter eingeengt und mit Wasser die Spaltungsproducte ausgeschieden. Das krystallinisch ausgefallene Basengemisch (feucht 100 *g*) wurde mit Alkohol zu einem steifen Brei angerührt, mit 1 *l* Äther übergossen und zwölf Stunden stehen gelassen. Das wässerige Filtrat wurde eingeengt bis der Alkoholgeruch verschwunden war, dann mit Äther ausgeschüttelt, wobei die kleine Menge suspendirter Base in Lösung ging, und dieser Äther mit dem vom in Äther schwerlöslichen Basengemisch

Digitized by Google

abgesaugten vereinigt, abdestillirt und eingedampft. So resultirten 50 *g* in Äther leicht und 37 *g* schwer lösliche Base.

Untersuchung der ätherschwerlöslichen Base.

Die 37 *g* Base wurden aus ungefähr $1^1/_2$ *l* Alkohol umkrystallisirt. Dabei fielen lange, feine, oben und unten dachförmig zugespitzte Nadeln ohne Krystallwasser aus, und durch fractionelles Eindampfen der alkoholischen Mutterlauge auf das jeweilige halbe Volum wurden mit der ersten, bis auf die letzte, übereinstimmende Krystallisationen erhalten.

Erste Krystallisation 21 *g* (Schmelzpunkt 251·5° C.) (Base *A*).
Zweite Krystallisation 4 *g* (Schmelzpunkt 250° C.).
Dritte Krystallisation 5 *g* (Schmelzpunkt 245° C.).
Vierte Krystallisation 3 *g* (Schmelzpunkt 230° C.), sehr unrein (Base *B*).

Aus 3 *g* der Base *A* wurde das neutrale Sulfat dargestellt, und dieses durch fractionirtes Umkrystallisiren in drei Krystallisationen zerlegt, die durchwegs in derben, etwas verzerrten Prismen ausfielen, die mit der Krystallform des von Hesse beschriebenen Homocinchoninsulfats übereinstimmten, das ich zum Vergleich nach seinen Angaben mir darstellte. Das Sulfat enthält zwei Moleküle Krystallwasser, wie Cinchonin und Homocinchonin, und schmilzt bei 199·5° C.

0·2012 *g* Sulfat, zwei Stunden auf 110° C. erhitzt, gaben 0·0102 *g* Wasserverlust.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·98%	5·06%

In gleicher Weise wurde aus der Base *B* das neutrale Sulfat in drei aufeinanderfolgenden Krystallisationen dargestellt, und dabei fiel die erste Krystallisation Sulfat (Schmelzpunkt 198·5° C.) nicht, wie früher, in derben Prismen, sondern als feine lange Nadeln aus, die anderen aber wieder in derben Krystallen. Die aus den derben Prismen sowohl, wie aus den feinen Nadeln abgeschiedenen Basen stimmen aber in Schmelzpunkt, Löslichkeit, die Sulfate selbst in Löslichkeit und Wassergehalt überein, so dass anzunehmen ist, dass das Salz dimorph zu krystallisiren vermag. Die Wasserbestimmung der ersten

Digitized by Google

Krystallisation Sulfat der Base *B* ergab auch zwei Moleküle Krystallwasser.

0·1036 *g* Sulfat, zwei Stunden auf 110° C. erhitzt, gaben 0·0052 *g* Wasserverlust.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·98%	5·01%

Die Löslichkeitsbestimmungen dieser Sulfate, nämlich erste und dritte Krystallisation, Sulfat der Base *A* und erste und dritte Krystallisation, Sulfat der Base *B*, jede einzelne einmal umkrystallisirt, wurden derart angesetzt, dass je 0·5 *g* Sulfat mit 20 cm^3 Wasser unter öfterem Umschütteln 48 Stunden im Thermostaten bei 20° C. gehalten wurden, und ergaben folgende Werthe, nachdem die Rückstände bei 105° C. getrocknet waren.

Erste Krystallisation, Sulfat der Base *A*. 9·9858 *g* Lösung gaben 0·1866 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 52.

Dritte Krystallisation, Sulfat der Base *A*. 7·6261 *g* Lösung gaben 0·1619 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 47.

Erste Krystallisation, Sulfat der Base *B*. 6·7609 *g* Lösung gaben 0·1408 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 47.

Dritte Krystallisation, Sulfat der Base *B*. 9·2146 *g* Lösung gaben 0·1886 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 48.

Stickstoffbestimmung der Base *A*:

0·1457 *g* Base gaben 13·1 cm^3 N, bei $b = 725·5$ *mm*, $t = 23°$ C.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
N	9·52%	9·62%

Die Drehung der Base *A*, die in einer Mischung von zwei Theilen Chloroform und einem Theil absolutem Alkohol, bei einer Concentration $c = 3$ und bei $t = 20°$ C. ausgeführt wurde, ergab $[\alpha]_D = +209·42°$ (Homocinchonin, $p = 3\%$, $t = 15°$ C., $[\alpha]_D = +208·9°$. Hesse, Ann. der Chem., 276, 104).

Die Base *A* enthält, wie alle anderen Krystallisationen, kein Krystallwasser, und ist nach ihrem Stickstoffgehalt dem Cinchonin isomer. Sie wurde wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und jedesmal die Löslichkeit im absoluten Alkohol

Digitized by Google

(specifisches Gewicht 0·792 bei 20° C.) bei 20° C. bestimmt. Die Versuche ergaben:

Nach dem ersten Umkrystallisiren der Base: 14·7155 *g* Lösung gaben 0·1024 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 142.

Nach dem zweiten Umkrystallisiren der Base: 14·1740 *g* Lösung gaben 0·1058 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 133.

Nach dem dritten Umkrystallisiren der Base: 9·1130 *g* Lösung gaben 0·0638 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 142.

Um sich weiter zu vergewissern, ob diese Base ein Individuum ist, wurde aus ungefähr 4 *g* mit etwas überschüssiger Salzsäure und Jodkalium das Dijodhydrat dargestellt, dieses unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser und Thierkohle umkrystallisirt, wobei es dann in schönen gelben Prismen, vom Schmelzpunkt 238° C. ausfiel. Das Dijodhydrat ist krystallwasserfrei.

0·1557 *g* Dijodhydrat, bei 110° C. getrocknet, gaben 0·1325 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$	Gefunden
J	46·18%	45·98%

Aus dem jodwasserstoffsauren Salz wurde nun wieder die Base abgeschieden, umkrystallisirt (Schmelzpunkt 252·5° C.) und abermals die Löslichkeit im absoluten Alkohol, wie früher bestimmt.

6·9115 *g* Lösung gaben nach dem Trocknen bei 105° C. 0·0443 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 144.

Daraus geht hervor, dass diese Base als einheitliches Product angesehen werden kann. Die Base zeigt, wie erwähnt, mit dem Homocinchonin von Hesse in vielen Stücken Ähnlichkeit, ist aber mit diesem bestimmt nicht identisch, wie später noch erörtert wird, und nenne ich sie Tautocinchonin.

Untersuchung der ätherleichtlöslichen Base.

Die 50 *g* leichtlöslicher Base wurden derart untersucht, dass dieselben mit etwas mehr als den berechneten Mengen Jodkalium und Salzsäure ins Dijodhydrat überführt wurden, das krystallinisch ausfiel, und beim Umkrystallisiren aus der

Digitized by Google

eben nöthigen Menge Wasser in schönen, gelben, prismatischen Krystallen anschoss (Schmelzpunkt 205—206° C.).

Die Mutterlaugen von umkrystallisirten oder dargestellten Dijodhydraten wurden systematisch mit Natronlauge zersetzt, ausgeäthert, die dabei sich eventuell abscheidenden, schwerer löslichen Basen von der ätherischen Lösung getrennt und der Rückstand von dieser wieder mit Jodkalium und Salzsäure in das Dijodhydrat übergeführt. Als die Jodhydrate nicht mehr krystallisiren wollten, wurden die Basen in das neutrale Chlorhydrat, und die nicht mehr krystallisirenden Mutterlaugen von diesen in das Chlorzinkdoppelsalz verwandelt. So erhielt ich:

1. Durch systematische Durchführung dieser Operationen, 54·5 *g* eines Dijodhydrates in feuriggelben grossen Prismen, in fünf Fractionen, von denen jede einzelne umkrystallisirt den Schmelzpunkt zwischen 203—206° C. zeigte, und mit Ammoniak zersetzt und ausgeäthert, Basen in kurzen, derben, schwach gelb gefärbten Prismen ausfallen liessen (im Ganzen 25 *g* Base), die alle den Schmelzpunkt des α-Isocinchonins mit 125° C., allerdings von 124·5—125·5° variirend zeigten, der auch nach dem nochmaligen Überführen ins Dijodhydrat und Abscheiden der Base, constant blieb. (Für α-Isocinchonin, Schmelzpunkt 125—127° Comstöck und Koenigs, 126° Hesse, 130° Jungfleisch und Léger.) Die reinste Fraction davon zeigte in Alkohol-Chloroformgemisch bei $c = 3$, $t = 20°$ C., einen specifischen Ablenkungswinkel $[\alpha]_D = +48·27°$. (Für α-Isocinchonin $[\alpha]_D = +51·6°$, bei $p = 3\%$, $t = 15°$ in absolutem Alkohol. Hesse $[\alpha]_D = +53·22°$ bei $p = 1\%$ und $[\alpha]_D = +50·3°$, bei $p = 0·5\%$. Jungfleisch und Léger, Ann. der Chem., 276, 93.) Nach diesen Angaben kann kein Zweifel sein, dass bei dieser Spaltung als hauptsächlichste ätherleichtlösliche Base α-Isocinchonin entsteht. Nebenbei fand ich noch drei verschiedene Basen in geringerer Menge, die theils schon beim Ausäthern von zersetzten Jodhydratmutterlaugen ausfielen, theils aber in den letzten Mutterlaugen der Zerlegung enthalten waren, welch' letztere eben durch das Chlorhydrat respective Chlorzinkdoppelsalz isolirt werden mussten.

2. Die Base, die beim Zerlegen und Ausäthern der Jodhydratmutterlaugen, als in Äther schwer löslich, ausfiel (6 *g*),

Digitized by Google

durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, zeigte den constanten Schmelzpunkt 216° C., und das Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +167{\cdot}4°$, bei $p = 3\%$, $t = 20°$ C. in absolutem Alkohol, also die Eigenschaften, die Hesse für sein Apoisocinchonin angibt.

3. Die Base, die aus den 2 *g* Chlorhydrat der letzten Jodhydratmutterlaugen (Schmelzpunkt desselben 213° C.), im Ganzen 1 *g*, erhalten wurde und die nach dem Umkrystallisiren aus Äther den Schmelzpunkt 144° C. zeigte, ist identisch mit einem ätherleichtlöslichen Spaltungsproduct der Silbernitratspaltung, das später besprochen wird und wahrscheinlich das δ-Cinchonin von Jungfleisch und Léger ist.

4. Aus dem Chlorzinkdoppelsalz wurden schliesslich 13 *g* einer Base mit dem constanten Schmelzpunkt 151·5—152° C. isolirt, die mit einer Base, bei der Silbernitratspaltung in grösserer Menge gewonnen, in Schmelzpunkt, Krystallform (lange Nadeln), Löslichkeit in Alkohol und Äther, Krystallwassergehalt des Chlorhydrats gut, im specifischen Rotationsvermögen ziemlich übereinstimmt. Dieses fand ich hier bei $p = 1\%$, $t = 20°$ C., in absolutem Alkohol $[\alpha]_D = +66{\cdot}99°$. Das Chlorhydrat ist ebenfalls krystallwasserfrei.

0·1703 *g* Chlorhydrat, bei 105° getrocknet, gaben 0·0731 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl	10·74%	10·59%

Da nun das Rotationsvermögen, der Schmelzpunkt und das Fehlen von Krystallwasser im Chlorhydrat meiner Base, welch' letzteres ich bei 100° C. im luftleeren und lufterfüllten Raum constatirte, mit den diesbezüglichen Angaben von Jungfleisch und Léger über das δ-Cinchonin, mit dem ich meine Base identisch vermuthete, gar nicht und auch mit keinem bisher bekannten Isomeren des Cinchonins übereinstimmt, mit der erwähnten Base von der Silbernitratspaltung aber so grosse Ähnlichkeit zeigt, so wären beide Basen als identisch und als ein neues Isomeres des Cinchonins, das ich, wie später erwähnt wird, ε-Cinchonin nenne, anzusehen. (Für δ-Cinchonin Schmelzpunkt 150° C., $[\alpha]_D = +125{\cdot}2°$ bei $p = 1\%$, $t = 17°$ C.

Digitized by Google

in absolutem Alkohol, δ-Cinchoninchlorhydrat enthält 1·5 Moleküle Krystallwasser. Jungfleisch und Léger, Comptes-rend., CXVIII, 29—32.)

Spaltung mit alkoholischer Silbernitratlösung.

Zu dieser Spaltung wurden 100 *g* Cinchoninhydrobromid derselben Krystallisation, wie bei der Kalispaltung, verwendet, diese mit 5 *l* Alkohol übergossen, nach eingetretener Lösung 47 *g* Silbernitrat zugesetzt und am Rückflusskühler $1^1/_2$ Stunden gekocht. Danach zeigte eine filtrirte Probe keine Bromreaction mehr; daher wurde das überschüssige Silber mit Kochsalzlösung ausgefällt, vom Halogensilber abfiltrirt, der Alkohol bis auf 1 *l* abdestillirt und dann noch am Wasserbad eingeengt. Aus dieser Lösung der Nitrate wurde nun mit Natronlauge das Basengemisch vollständig ausgefällt und so wie bei der Kalispaltung die ätherleicht- von der schwerlöslichen Base getrennt. Die Ausbeute an ätherschwerlöslicher Base war 41 *g*, die der leichtlöslichen 56 *g*, also fast so, wie bei der Kalispaltung.

Untersuchung der ätherschwerlöslichen Base.

Der Gang derselben ist im Wesentlichen derselbe, wie bei der Base der Kalispaltung. Durch successives Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich, ausser der letzten, unreinen Rohbase, vier Krystallisationen, die untereinander sowohl, wie auch mit der Base der Kalispaltung grosse Ähnlichkeit aufwiesen, so im Schmelzpunkt und in der Krystallform (ebenfalls dachförmig zulaufende Prismen). Die aufeinanderfolgenden Krystallisationen 1 (Base *A*), 2, 3 und 4 (15 *g*, 6 *g*, 4 *g* und 3 *g*) hatten die Schmelzpunkte 251·5°, 250°, 249° und 249° C.

So wie bei der Kalispaltung wurden auch hier 3 *g* der Base *A* ins neutrale Sulfat verwandelt, dieses fractionirt umkrystallisirt, wobei ich, wie früher, derbe Prismen als Krystallform beobachtete, die auch einen Krystallwassergehalt von 2 Molekülen zeigten.

0·1669 *g* Sulfat verloren bei 110° C., durch zwei Stunden getrocknet, 0·0080 *g* Wasser.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·98%	4·79%

Digitized by Google

Dieses Sulfat wurde nun behufs Löslichkeitsbestimmung nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt und fiel dabei, wie dasjenige der Base *B* der Kalispaltung, in feinen langen Nadeln aus, die, wie jene, schimmelpilzartig angeordnet waren. Eine weitere Krystallisation von diesem Sulfat zeigte aber wieder den derbkrystallinischen Habitus. Eine Krystallwasserbestimmung von den feinen Nadeln ergab, wie bei den derben Prismen, 2 Moleküle Krystallwasser.

0·1749 *g* Sulfat gaben, bei 110° C. getrocknet, 0·0092 *g* Wasser ab.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_3O)_2.H_2SO_4+2H_2O$	Gefunden
$2H_2O$	4·98%	5·25%

Von drei aufeinanderfolgenden Krystallisationen des Sulfates der Base *A* wurde die Löslichkeit in Wasser bei 20° C. bestimmt.

Erste Krystallisation, Sulfat (Schmelzpunkt 199° C.). 7·7519 *g* Lösung gaben 0·1479 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 51.

Zweite Krystallisation, Sulfat (Schmelzpunkt 198° C.). 9·5516 *g* Lösung gaben 0·1906 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 49.

Dritte Krystallisation, Sulfat (Schmelzpunkt 199·5° C.). 9·0538 *g* Lösung gaben 0·1968 *g* Rückstand. Verhältniss 1 : 45.

Demnach stimmen die Löslichkeitsverhältnisse der einzelnen Krystallisationen untereinander und mit denen der Sulfate von der Kalispaltung gut überein.

Die Drehung der Base *A* in Alkohol-Chloroformgemisch bei $c=3$, $t=20°$ C. gab dieselben Werthe wie die der Base *A* von der Kalispaltung, nämlich $[\alpha]_D = +208·7°$. Dieselbe Übereinstimmung zeigte auch die Löslichkeit in absolutem Alkohol.

12·5736 *g* Lösung gaben 0·1231 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1 : 143.

Die Identität zwischen den Basen der beiden Spaltungen mit Kali und Silbernitrat ist daher sicher.

Um zu constatiren, ob diese Base nicht doch ein Gemisch ist, wurde aus 4 *g* der Base *A* das neutrale Chlorhydrat dargestellt, dieses umkrystallisirt, die Base daraus wieder abgeschieden und nach dem Umkrystallisiren derselben die

Digitized by Google

Constanz des Schmelzpunktes (Schmelzpunkt wie früher 252·5° C.) und des Löslichkeitsverhältnisses festgestellt.

9·0761 *g* Lösung gaben 0·0627 *g* getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:144.

Ebenso wurde aus der Mutterlauge des dargestellten Chlorhydrats die Base abgeschieden, umkrystallisirt (Schmelzpunkt 252°) und die Löslichkeit bestimmt.

8·9479 *g* Lösung gaben 0·0625 *g* trockenen Rückstand. Verhältniss 1: 142.

Daraus ergibt sich unzweifelhaft, dass die Base ein Individuum ist, und aus der Ähnlichkeit in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, Löslichkeit der Basen und Sulfate folgt ebenso unzweideutig die Identität zwischen den Basen der beiden Spaltungen.

Um festzustellen, inwieweit diese Base mit Cinchonin und dem von Hesse beschriebenen Homocinchonin ähnlich ist, habe ich letzteres nach den Angaben von Hesse genau dargestellt und ersteres aus sorgfältig gereinigtem Cinchoninbisulfat abgeschieden.

Ich fand für $p = 3\%$, $t = 20°$ C. in Alkohol-Chloroformgemisch bei Cinchonin $[\alpha]_D = +235·5°$ (Hesse 234·4° bei 17°), und die Löslichkeit des sogenannten neutralen Cinchonin sulfats in Wasser bei 20° C. mit 1: 74 und die Löslichkeit des freien, mehrfach aus Alkohol krystallisirten Cinchonins in Alkohol bei 20° C. mit 1:111, respective 1:118, wodurch die Verschiedenheit mit Cinchonin erwiesen ist. Den Schmelzpunkt fand ich uncorrigirt bei 255·5° C.

Beim Homocinchonin fand ich $[\alpha]_D$ unter den beim Cinchonin angegebenen Verhältnissen mit +207·3° (Hesse bei 15° $[\alpha]_D = +208·9°$), also nahezu so hoch, wie bei meiner Base. Die Löslichkeit des Sulfats und des freien Homocinchonins, die bisher nicht bestimmt worden sind, zeigten aber bedeutende Abweichungen. Beim Sulfat fand ich die Löslichkeit bei 20° in Wasser 1: 66, und bei einer zweiten Darstellung, bei welcher es in drei aufeinanderfolgenden Krystallisationen zur Untersuchung kam, 1: 67, 1: 69, 1: 68.

Das freie Homocinchonin, von zwei verschiedenen Darstellungen stammend und wiederholt aus Alkohol krystallisirt, löste sich in absolutem Alkohol bei 20° im Verhältniss 1:115,

Digitized by Google

1:113, respective 1:112 und 1:113. Der Schmelzpunkt lag bei 252° C.

Daraus geht unzweideutig hervor, dass die Basen von den beiden Spaltungen in Schmelzpunkt, Drehungsvermögen, Krystallwassergehalt der Sulfate, Krystallform der Basen wohl mit dem Homocinchonin von Hesse übereinstimmen, in der Löslichkeit der Sulfate sowohl, wie der freien Basen dagegen so grosse Verschiedenheiten bestehen, dass eine Identität ausgeschlossen ist. Da sich überdies die Basen als einheitlich erwiesen haben, müssen sie als ein neues Isomeres des Cinchonins aufgefasst werden, und benenne ich sie, wie schon erwähnt, Tautocinchonin.

Untersuchung der ätherleichtlöslichen Base.

Ebenso wie bei der leichtlöslichen Base der Kalispaltung wurden auch hier die 56 *g* syrupös zurückgebliebener Base ins Dijodhydrat verwandelt, dieses unter denselben Vorsichtsmassregeln umkrystallisirt, die erhaltenen Mutterlaugen zersetzt und ausgeäthert, die in Äther schwer löslichen Basen abfiltrirt und die Rückstände der ätherischen Lösungen von Neuem in das Dijodhydrat übergeführt. Wenn diese nicht krystallisiren wollten, sondern als Öl ausfielen, wurde Öl und wässerige Schicht getrennt behandelt. Die erste Abscheidung von Dijodhydrat war nicht geringer wie bei der Kalispaltung, aber zum grössten Theil ölig. In heissem Wasser gelöst schied sie eine Krystallisation α-Isocinchonindijodhydrat ab, die aber viel geringer war als bei der Kalispaltung. Dabei schied sich aus den ersten Mutterlaugen beim Zersetzen mit Kalilauge auch sehr viel einer in Äther relativ schwer löslichen Base vom Schmelzpunkt 151—152° aus. Die rückständige Mutterlauge derselben gab anfänglich wieder α-Isocinchoninsalz, später aber in Wasser viel leichter lösliche Krystallisationen, die das Dijodhydrat der Base vom Schmelzpunkt 145° sind, welche in viel geringerer Menge auch schon bei der Kalispaltung beobachtet wurde. Durch diese ziemlich mühevolle Fractionirung konnte ich bis auf einen kleinen Rest die ganze ätherlösliche Rohbase in die drei genannten Bestandtheile aufspalten.

Digitized by Google

Es wurden erhalten im Ganzen 23 *g* α-Isocinchoninjodhydrat, entsprechend 10·5 *g* freier Base, 10 *g* Base vom Schmelzpunkt 145° C. und 23 *g* Base vom Schmelzpunkt 150 bis 152° C.

α-Isocinchonin.

Das Jodhydrat zeigte die charakteristischen sattgelben, grossen Prismen, die in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem aber viel leichter löslich sind und zwischen 205 und 206° schmelzen.

0·1970 *g* Dijodhydrat, bei 105° getrocknet, gaben 0·1674 *g* AgJ.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.2HJ$	Gefunden
J	46·18%	45·96%

Daraus die Base mit Ammoniak abgeschieden und aus Äther auskrystallisiren gelassen, zeigte dieselbe derbprismatische Krystallform, einen Schmelzpunkt 125·5° C. und ein Drehungsvermögen von $[\alpha]_D = +49·7°$, bei $c = 3$, $t = 20°$ C. in Alkohol-Chloroformgemisch. (Hesse fand für α-Isocinchonin $[\alpha]_D = +51·6°$ bei $p = 3\%$, $t = 15°$ C. in absolutem Alkohol.)

δ-Cinchonin.

Die 13 *g* Base aus den letzten Dijodhydraten (zusammen 27 *g*) mit dem Schmelzpunkt 145° C. war mit der Base vom gleichen Schmelzpunkt der Kalispaltung in der Krystallform (lange feine Nadeln) übereinstimmend und zeigte, wie das δ-Cinchonin von Jungfleisch und Léger, die Eigenthümlichkeit, wenn sie einmal aus Äther auskrystallisirt war, sich in diesem Lösungsmittel schwieriger wieder zu lösen. Sie ist aller Wahrscheinlichkeit nach nichts Anderes als δ-Cinchonin, wenn ich auch die Eigenschaften etwas abweichend von der Beschreibung fand, die Jungfleisch und Léger geben.

Wiederholt aus heissem Äther krystallisirt, zeigte die Base den constanten Schmelzpunkt von 144° C. und gab bei $p = 1\%$ $t = 20°$ C. in 98%-Alkohol einen Winkel, der $[\alpha]_D = +139·33°$ entsprach (δ-Cinchonin $[\alpha]_D = +125·2°$ bei $p = 1\%$, $t = 17°$ C. und Schmelzpunkt 150° C.).

Digitized by Google

Das neutrale Chlorhydrat krystallisirt in Prismen, schmilzt bei 212·5° C. und verliert bei 105° und endlich bei 110° C. im Vacuum bloss ein Molekül Krystallwasser. Dabei konnte ich weder bei dieser Base, noch bei der von der Kalispaltung die von Jungfleisch und Léger für das δ-Cinchoninchlorhydrat, das $1^1/_2$ Moleküle Krystallwasser enthält, als charakteristisch angegebene Gelbfärbung bei 110° C. im Vacuum beobachten.

0·1970 *g* Chlorhydrat verloren bei 105° 0·1006 *g* und dann bei 110° C. im luftleeren Raume noch 0·0002 *g*, im Ganzen also 0·0108 *g* Wasser.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·16%	5·38%

Im Chlorhydrat derselben Base von der Kalispaltung fand ich auch nur ein Molekül Krystallwasser.

0·1874 *g* Chlorhydrat gaben bei 110° 0·0100 *g* Wasser ab.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·16%	5·31%

ε-Cinchonin.

Beim Zersetzen und Ausäthern der ersten Mutterlaugen von α-Isocinchonindijodhydrat schieden sich, wie erwähnt, 23 *g* einer Base aus, die einen mit dem des δ-Cinchonin von Jungfleisch und Léger auffallend übereinstimmenden Schmelzpunkt von 150—152° C. hat. Sie ist in Alkohol äusserst leicht, in Äther schwieriger löslich. Aus letzterem Lösungsmittel fractionirt umkrystallisirt, bildet sie feine lange Nadeln, wie es Jungfleisch auch für seine Base angibt. Die reinsten Fractionen zeigten den constanten Schmelzpunkt 152°, der niedrigste, der beobachtet wurde, war 149°. Die Base ist demnach einheitlich. Sie ist frei von Krystallwasser.

0·1910 *g* bei 105° getrockneter Base gaben 0·5418 *g* CO_2 und 0·1314 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O$	Gefunden
C	77·55%	77·38%
H	7·48	7·62

Digitized by Google

Das neutrale Chlorhydrat krystallisirt in dicken Prismen und ist zum Unterschied von δ-Cinchoninchlorhydrat krystallwasserfrei.

0·1577 *g* trockenes Chlorhydrat gaben 0·0683 *g* AgCl.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl	10·74%	10·63%

Ein ganz beträchtlicher Unterschied gegen das δ-Cinchonin ist im Drehungsvermögen, sowohl bei der freien Base, als auch beim sauren Chlorhydrat, zu bemerken.

Base (Schmelzpunkt 149·5°). $[\alpha]_D = +58·334°$, bei $p = 1\%$, $t = 20°$, in 98% Alkohol.

Base (Schmelzpunkt 152°). $[\alpha]_D = +57·64°$, bei $p = 1\%$, $t = 20°$, in 98% Alkohol.

δ-Cinchonin (Schmelzpunkt 150°) $[\alpha]_D = +152·2°$, bei $p = 1\%$, $t = 17°$, in 97% Alkohol. (Nach Jungfleisch und Léger.)

Saures Chlorhydrat aus der ersten Krystallisation Base, $[\alpha]_D = +97·47°$, bei $c = 1$, $t = 20°$ (auf freie Base bezogen).

Saures Chlorhydrat aus der ersten Krystallisation Base, $[\alpha]_D = +78·06°$, bei $c = 1$, $t = 20°$ (auf wasserfreies Chlorhydrat bezogen).

δ-Cinchonin, 2HCl. $[\alpha]_D = +176·9°$. (Nach Jungfleisch und Léger.)

Aus dem Angeführten geht hervor, dass, wenn auch meine Base im Schmelzpunkt mit dem δ-Cinchonin des Jungfleisch und Léger übereinstimmt, sie sich von diesem im Rotationsvermögen, Krystallwassergehalt des neutralen Chlorhydrats so bedeutend unterscheidet, dass sie mit diesem doch nicht als identisch erklärt werden kann. Ich benenne dieses neue Isomere ε-Cinchonin.

Die Resultate der beiden Spaltungen kurz zusammenfassend, ergibt sich Folgendes:

Die Mengenverhältnisse der ätherleicht- und schwerlöslichen Basen sind in beiden Fällen fast dieselben.

Die ätherschwerlöslichen Basen, das Tautocinchonin, sind identisch, dem Homocinchonin zwar ähnlich, von diesem aber bestimmt verschieden.

Die ätherleichtlöslichen Basen sind α-Isocinchonin, Apoisocinchonin, möglicherweise δ-Cinchonin und eine neue Base

Digitized by Google

vom Schmelzpunkt 152° C., des ε-Cinchonin. Die Mengenverhältnisse der einzelnen sind aber in beiden Fällen keineswegs die gleichen. Während bei der Kalispaltung α-Isocinchonin (25 *g*) vorherrscht, ε-Cinchonin mit 13 *g*, Apoisocinchonin mit 6 *g* und δ-Cinchonin mit 1 *g* vertreten sind, ist bei der Silbernitratspaltung ε-Cinchonin überwiegend (23 *g*), δ-Cinchonin auch in höherem Maasse (13 *g*) gebildet werden, α-Isocinchonin (10·5 *g*) am wenigsten und Apoisocinchonin gar nicht entstanden.

Spaltung mit Wasser.

Lippmann und Fleissner (Monatshefte, 14, 371) haben durch Erhitzen der additionellen Verbindung von Cinchonin und Jodwasserstoffsäure neben α-Isocinchonin und regenerirtem Cinchonin eine dem Cinchonin isomere Base erhalten, die sie Pseudocinchonin oder Allocinchonin nannten, und welche in manchen Punkten Ähnlichkeit mit dem Apoisocinchonin von Hesse hat. Um unter ganz analogen Verhältnissen zu arbeiten, wurden 1 Theil Hydrobromcinchonin mit 17·3 Theilen Wasser und 0·8 cm^3 Bromwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·48 durch 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Inhalt der Röhren, der eine klare, etwas braun gefärbte Lösung war, wurde mit Natronlauge zersetzt und mit Äther extrahirt, wodurch bei 17 *g* einer in Äther schwer löslichen, von 7 *g* einer in Äther leicht löslichen Base getrennt wurden. Beim Vertreiben des Äthers blieb die leichtlösliche Base als Syrup zurück, während die schwerlösliche Base krystallinisches Aussehen hatte.

Ätherschwerlösliche Base.

Diese wurde ins neutrale Sulfat verwandelt, die erste Krystallisation Sulfat (Sulfat *A*), die ich in langen dünnen Nadeln erhielt (7 *g*), in vier Fractionen zerlegt und aus der ersten Mutterlauge zwei weitere Krystallisationen (Sulfat *B* und *C*) erhalten.

Die aus den einzelnen Fractionen des Sulfats *A* abgeschiedenen Basen schmolzen, aus Alkohol umkrystallisirt, ziemlich gleich, und zwar bei 215, 218 und 222° C., die aus den Sulfaten *B* und *C* abgeschiedenen aber viel höher, bei 231, respective 242°.

Digitized by Google

Demnach wurden die aus *A* erhaltenen Fractionen wieder vereinigt und weiter durch Umkrystallisiren gereinigt, und die Fraction *C* für sich umkrystallisirt. Die Fractionen *A* gaben hiebei lange, sehr weiche Krystallfäden, die Fraction *C* ziemlich dicke, dem Cinchonin ähnliche Prismen. Die aus *A* abgeschiedene Base schmolz bei 219°, die aus *C* erhaltenen Fractionen gaben Basen vom Schmelzpunkt 245·5, respective 247° C. Das Sulfat *A* verlor, sehr rasch abgepresst und dann bei 110° getrocknet, 4·94% Wasser, nach wiederholtem Pressen aber nichts mehr; es ist also krystallwasserfrei oder es verwittert ausserordentlich leicht.

0·1776 *g* Sulfat, bei 110° getrocknet, gaben 0·0602 *g* $BaSO_4$.

	Berechnet für $(C_{19}H_{22}N_2O)_2.H_2SO_4$	Gefunden
H_2SO_4	14·18%	14·08%

Die Löslichkeitsversuche mit dem Sulfat *A* und *C* in Wasser von 20° C. wurden derart ausgeführt, dass nach 48-stündigem Stehen im Thermostaten bloss die Hälfte abfiltrirt wurde, die andere Hälfte der Lösung aber noch 24 Stunden im Wasserbade belassen wurde.

Sulfat *A*, nach 48 Stunden. 9·7157 *g* Lösung gaben 0·0940 *g* Rückstand. Verhältniss 1:102.

Sulfat *A*, nach 72 Stunden. 5·4559 *g* Lösung gaben 0·0529 *g* Rückstand. Verhältniss 1:102.

Sulfat *C*, nach 48 Stunden. 8·0304 *g* Lösung gaben 0·1986 *g* Rückstand. Verhältniss 1:39.

Sulfat *C*, nach 72 Stunden. 5·6626 *g* Lösung gaben 0·1362 *g* Rückstand. Verhältniss 1:40.

Die aus den Sulfaten *A* und *C* in Freiheit gesetzten Basen unterscheiden sich auch durch die Löslichkeit in absolutem Alkohol.

Base aus dem Sulfat *A*. 5·1346 *g* Lösung gaben 0·1528 *g* Rückstand. Verhältniss 1:32.

Base aus dem Sulfat *C*. 7·7234 *g* Lösung gaben 0·758 *g* Rückstand. Verhältniss 1:101.

Die Drehung der Base aus *C* konnte wegen Substanzmangel nicht ausgeführt werden. Die Base aus *A* zeigte in

Digitized by Google

Alkohol-Chloroform bei $p = 3\%$, $t = 20°$ C., $[\alpha]_D = +179{\cdot}6°$; in absolutem Alkohol bei $p = 2{\cdot}5\%$, $t = 20°$, $[\alpha]_D = +168{\cdot}7°$ (Apoisocinchonin, Schmelzpunkt 216° C., $[\alpha]_D = +166{\cdot}8°$ bei $p = 3\%$, $t = 15°$ C., Hesse).

Demnach ist mit grosser Wahrscheinlichkeit anzunehmen, dass *A* mit Apoisocinchonin Hesse's, vielleicht auch mit dem Allocinchonin von Fleissner und Lippmann identisch ist; die Natur der Base aus dem Sulfat *C* kann mit Sicherheit nicht bestimmt werden, möglicherweise ist sie nicht ganz reines Pseudocinchonin von Hesse (Ann. der Chem., 276, 106).

Ätherleichtlösliche Base.

Die Überführung dieser in das neutrale Chlorhydrat, sowie in das Dijodhydrat führte trotz umständlicher Fractionirung nicht zu krystallisirenden Producten. Es zeigte sich aber, dass die wieder in Freiheit gesetzte und in Äther gelöste Base bei freiwilligem Verdunsten des Äthers aufeinanderfolgende Krystallisationen gab, die Äther in der Kälte nicht leicht, in der Hitze ganz erheblich löst, daraus umkrystallisirt den constanten Schmelzpunkt von 145° C. zeigte und ebenso in langen Nadeln krystallisirte, wie die Base vom gleichen Schmelzpunkt der Silbernitratspaltung. Die Base gab auch ein in Prismen krystallisirendes Chlorhydrat, das ein Molekül Krystallwasser enthält.

0·1982 *g* Chlorhydrat, bei 105° getrocknet, gaben 0·0105 *g* H_2O ab.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HCl+H_2O$	Gefunden
H_2O	5·16%	5·29%

Der nach dem völligen Verdampfen des Äthers als Syrup zurückgebliebene zweite Antheil leichtlöslicher Base (3 *g*) gab nun mit Salzsäure und Jodkalium ein gut krystallisirtes Dijodhydrat, vom Schmelzpunkt 204·5° C.; die Base, daraus abgeschieden, zeigte den charakteristischen Schmelzpunkt des α-Isocinchonins, nämlich 125·5° C.

Die Zerlegung des Hydrobromides mit Wasser unter den Umständen, unter welchen nach Lippmann und Fleissner aus dem Hydrojodcinchonin Allocinchonin und α-Isocinchonin

Digitized by Google

entstehen, lieferte neben diesen zwei Basen noch δ-Cinchonin und ein möglicherweise dem Pseudocinchonin ähnliches Alkaloid.

Die bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin entstehenden Isomeren.

Wie früher erwähnt ist, wurden bei Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin durch successives Eindampfen fünf Krystallisationen gewonnen. Die aus ihnen abgeschiedenen bromhältigen Basen haben fast denselben Schmelzpunkt (179, 175, 185, 172 und 180°).

Zuerst wurden aus kleinen Portionen der fünf Krystallisationen sauren bromwasserstoffsauren Hydrobromcinchonins durch Fällen mit Ammoniak in wässeriger Lösung die Hydrobromide hergestellt, um den relativen Bromgehalt derselben annähernd zu bestimmen. Dabei zeigte es sich, dass dieser von dem Hydrobromid aus der ersten Krystallisation zu dem der fünften Krystallisation stetig abnimmt. Diese verschiedenen bromwasserstoffsauren Salze, im Äusseren ziemlich ähnlich, zeigten in Wasser verschiedene Löslichkeit und die aus ihnen abgeschiedenen Hydrobromide ebenso verschiedene Löslichkeit in Alkohol, und zwar hatten die drittte und vierte Krystallisation des bromwasserstoffsauren Salzes die grösste Löslichkeit im Wasser und die aus ihnen abgeschiedenen bromhältigen Basen die grösste Löslichkeit in Alkohol. Endlich hatten sie den geringsten Bromgehalt.

0·2609 *g* freie Hydrobrombase aus der dritten Krystallisation gaben 0·0701 *g* AgBr.

	Berechnet für $C_{19}H_{22}N_2O.HBr$	Gefunden
Br	21·33%	11·42%

Es schien demnach wahrscheinlich, dass die dritte und die ihr zunächststehende vierte Krystallisation neben saurem bromwasserstoffsauren Hydrobromcinchonin das bromwasserstoffsaure Salz des Cinchonins oder einer diesem isomeren Base enthält.

Diese beiden (dritte und vierte) Krystallisationen Additionsproduct wurden mit einer zur Lösung unzureichenden Menge

Digitized by Google

Wasser bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann vom Ungelösten abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

108 *g* dritter Krystallisation Additionsproduct — 140 *g* Wasser — Ungelöstes 80 *g*. Schmelzpunkt 250° C.

100 *g* vierter Krystallisation Additionsproduct — 130 *g* Wasser — Ungelöstes 90 *g*. Schmelzpunkt 252° C.

(I) 0·1975 *g* Ungelöstes der dritten Krystallisation, bei 105° getrocknet, gaben 0·1751 *g* AgBr und

(II) 0·2988 *g* Ungelöstes der vierten Krystallisation, bei 105° getrocknet, gaben 0·2747 *g* AgBr.

	Berechnet für $C_{19}H_{23}BrN_2O.2HBr$	Gefunden I.	Gefunden II.
Br.....	44·69%	41·75%	43·23%

Die beiden wässerigen Mutterlaugen, welche die Hauptmenge der bromfreien Base aufgenommen hatten, wurden nun bis auf die Hälfte eingeengt, wobei diejenige der dritten Krystallisation 3 *g* Salz ausfallen liess (Schmelzpunkt 223° C.), das im Wesentlichen Hydrobromcinchonin war, während bei der der vierten Krystallisation nichts auskrystallisirte.

Nachdem Vorversuche gezeigt hatten, dass in beiden Mutterlaugen im Wesentlichen dieselben Basen enthalten sind, wurden sie vereinigt, aus ihnen die Basen abgeschieden und diese mit Schwefelsäure neutralisirt. Beim Eindampfen fielen 12 *g* eines in Nadeln krystallisirenden Sulfates aus; die Mutterlauge davon krystallisirte nicht mehr. Aus beiden wurden die Basen wieder abgeschieden und in ihnen der Bromgehalt bestimmt.

Base aus dem Sulfat.	Base aus der Mutterlauge.
0·1983 *g* trockene Substanz gaben 0·0418 *g* AgBr.	0·1997 *g* Substanz gaben 0·0018 *g* AgBr.
Daraus berechnen sich:	
Br.....8·99%	0·37%

Die Analysen zeigten, dass die bromfreien Basen in der Fällung aus der Sulfat-Mutterlauge angereichert sind.

Da letztere ein ziemlich schwerlösliches Dijodhydrat gaben, wurde versucht, sie durch Umkrystallisiren desselben vollständig bromfrei zu erhalten, was aber misslang.

Deshalb löste ich beide Basen in verdünnter Schwefelsäure, versetzte mit Silbernitrat im Überschuss, erhitzte das Gemisch

Digitized by Google

$1^1/_2$ Stunden am Wasserbade, und schied, nach dem Ausfällen des überschüssigen Silbers mit Kochsalzlösung und Abfiltriren davon, die Basen mit Ammoniak wieder aus. Dabei fiel die Base aus dem Sulfat (Base *A*) als schmieriger Teig, diejenige aus der Mutterlauge (Base *B*) aber krystallinisch aus.

Untersuchung der Base *A*.

Die mit Ammoniak gefällte schmierige Masse wurde von der überstehenden wässerigen Flüssigkeit getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt der ersten Krystallisation 252° C. Die alkoholische Mutterlauge dieser, ähnlich dem Cinchonin ausgefallenen prismatischen Krystalle gab mit heissem Wasser im Überschuss gefällt wieder eine Schmiere, die, wie früher, aus der eben nöthigen Menge heissen Alkohols auskrystallisirt, mit der ersten Krystallisation identische Krystalle vom Schmelzpunkt 253·5° C. lieferte. Deshalb konnten beide Fractionen gereinigt werden. Nach Überführung in das Sulfat stieg der Schmelzpunkt der Base auf 256°. Die wässerig-alkoholische Mutterlauge dieser letzteren Krystallisation wurde mit Äther extrahirt und derselbe dann mit demjenigen der dreimal ausgeschüttelten wässerigen Mutterlauge der Schmiere vereinigt und abdestillirt. Der Rückstand, ein Syrup, gab mit Salzsäure neutralisirt ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 216° C., dessen daraus abgeschiedene Base im Schmelzpunkt 145·5° C. und Krystallform (lange Nadeln) mit meinen schon besprochenen, dem δ-Cinchonin nahestehenden Basen übereinstimmt. Durch Einengen der Mutterlauge von diesem Chlorhydrat erhielt ich einen rückständigen Syrup, der ein Dijodhydrat und daraus eine Base gab, die in Schmelzpunkt und Krystallform mit α-Isocinchonin identisch ist (Schmelzpunkt 125·5°, Krystallform: derbe, schwach gelb gefärbte Prismen).

Die in Alkohol schwerlösliche Base wurde aus Alkohol zweimal umkrystallisirt (I.), sodann ins neutrale Sulfat verwandelt, dieses in zwei Fractionen (II. und III.) zerlegt, aus diesen die Basen abgeschieden, aus Alkohol wieder umkrystallisirt und von allen dreien die Löslichkeit in Alkohol bei 20° bestimmt.

Digitized by Google

I. 3·7110 *g* Lösung gaben 0·0284 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:130.

II. 4·2501 *g* Lösung gaben 0·0355 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:118.

III. 3·7227 *g* Lösung gaben 0·0298 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:128.

Untersuchung der Base *B*.

Diese aus der Sulfatmutterlauge krystallinisch ausgefällte Base wurde der Hauptsache nach ebenso weiter untersucht, wie es für die Base *A* eben beschrieben wurde. Aus Alkohol umkrystallisirt fielen 3 *g* Base vom Schmelzpunkt 253° C. aus, deren Mutterlauge eine weitere Krystallisation aber nicht mehr gab. Deshalb wurde diese mit Wasser zersetzt und ausgeäthert, wobei wieder ein Theil ungelöst blieb, der den Schmelzpunkt 250° C. hatte und in Folge dessen mit der ersten Krystallisation vereinigt wurde; der nach dem Abdestilliren des Äthers zurückgebliebene Syrup wurde, wie bei der Base *A*, zuerst ins Chlorhydrat verwandelt und aus der Mutterlauge davon das Dijodhydrat dargestellt. Sowohl Chlorhydrat wie Dijodhydrat zeigten gleiche Formen wie die gleichen Verbindungen der Base *A*, und auch die daraus abgeschiedenen Basen erwiesen sich, wie dort, nach dem Schmelzpunkt (Schmelzpunkt 144, respective 126°) als α-Isocinchonin (aus dem Dijodhydrat) und δ-Cinchonin (aus dem Chlorhydrat).

Die Hauptfraction der Base *B* zeigte, nachdem sie noch zweimal umkrystallisirt worden war, denselben Schmelzpunkt wie die Base *A*, nämlich 256° C. Sie wurde dann noch wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt und jedesmal die Löslichkeit in absolutem Alkohol bei 20° bestimmt.

I. 4·0772 *g* Lösung gaben 0·0231 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:175.

II. 3·3601 *g* Lösung gaben 0·0185 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:180.

III. 5·0533 *g* Lösung gaben 0·0273 *g* bei 105° getrockneten Rückstand. Verhältniss 1:184.

Die aus *B* abgeschiedene, in Alkohol schwerlösliche, hochschmelzende Base ist wahrscheinlich mit Pseudocinchonin identisch.

Digitized by Google

Schliesslich ist auch die eingetrocknete letzte Mutterlauge von der Darstellung des bromwasserstoffsauren Hydrobromcinchonins auf α-Isocinchonin geprüft worden. Sie wurde in Wasser gelöst, mit Ammoniak gefällt, Niederschlag und Mutterlauge dreimal mit Äther extrahirt, dieser abgetrieben, wobei dann 2 *g* leichtlösliche Base zurückblieben. Diese lieferten ein Dijodhydrat, das umkrystallisirt den Schmelzpunkt 206·5° zeigte, aus dem α-Isocinchonin mit allen seinen Eigenschaften abgeschieden wurde. Die in Äther unlöslichen Basen waren sehr stark dunkel gefärbt und wurden deshalb nicht näher untersucht.

Aus diesen Versuchen ergibt sich insoferne eine Übereinstimmung mit den Arbeiten von Hesse über die Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Cinchonin, als auch die Bromwasserstoffsäure isomerisirend wirkt. Während aber nach Hesse durch Salzsäure α-Isocinchonin und Pseudocinchonin entsteht, habe ich bei der Bromwasserstoffsäure neben diesen beiden noch δ-Cinchonin nachweisen können.

Da im hiesigen Institute die Versuche von Hesse aus präparativen Gründen wiederholt worden sind, liess sich auch noch feststellen, dass mit Bromwasserstoffsäure relativ viel mehr Additionsproducte und relativ weniger isomerisirtes Cinchonin entstehen als bei der Salzsäure, bei welcher die Addition gegenüber der Umlagerung des Cinchonins zurücktritt.

Zum Schlusse möchte ich an dieser Stelle, einer angenehmen Pflicht folgend, meinem hochverehrten Lehrer Prof. Dr. H. Zd. Skraup meinen aufrichtigsten Dank für sein stets freundliches Entgegenkommen während meiner ganzen Arbeitszeit am hiesigen Institute, namentlich aber während der Ausarbeitung meiner vorstehenden Doctordissertation, aussprechen.

Digitized by Google

Über Derivate des Amidoorcins

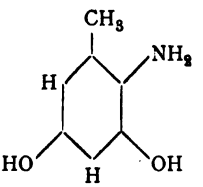
vom

Privatdocenten Dr. **Ferdinand Henrich.**

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität in Graz.

Theoretischer Theil.

Das Amidoorcin wurde als salzsaures Salz bei der Reduction des α- und β-Mononitrosoorcins[1] erhalten. Es kommt ihm somit die Constitutionsformel



zu, nach welcher es zugleich *o*- und *p*-Amidophenol ist. Diese Thatsache bringt es mit sich, dass das Amidoorcin eine überaus grosse Reactionsfähigkeit zeigt.

Wegen der Beziehungen zu den Farbstoffen des Lackmus und der Orseille, von welchen später die Rede sein wird, erschien es wünschenswerth, das chemische Verhalten dieses Amidophenols an seinen Derivaten zu studiren, und es wurde deshalb die Einwirkung von Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Ameisensäure untersucht.

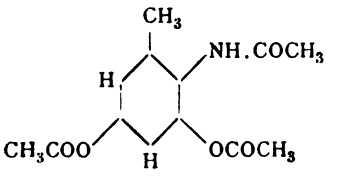
Diese drei Körper wirken in der Siedehitze durchaus verschieden auf salzsaures Amidoorcin ein. Essigsäureanhydrid liefert das Triacetylamidoorcin I,[2] Benzoylchlorid aber den Benzoësäureester eines Anhydrophenols II.[2]

---

[1] Wiener Monatshefte, *18*, 163 (1897).

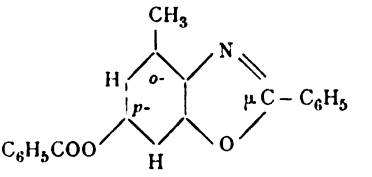
[2] Berl. Ber., *30*, 1104 (1897).

Digitized by Google



I

Triacetylamidoorcin

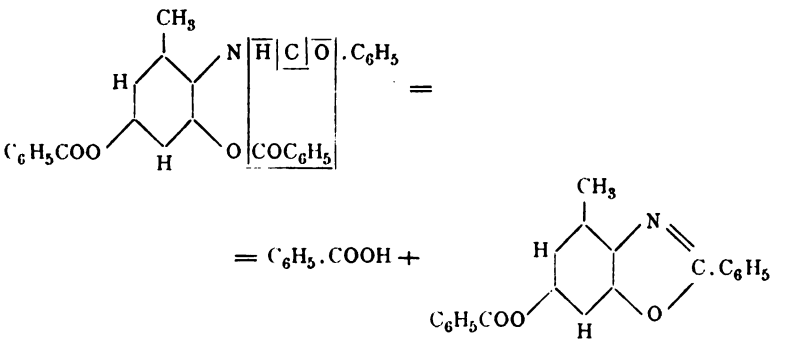


II

p-Benzoyloxy-μ-Phenyl-*o*-Toluoxazol[1]

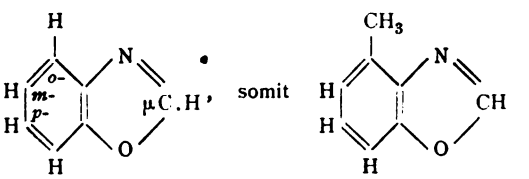
Ameisensäure lässt salzsaures Amidoorcin sowohl in der Siedehitze, als auch beim Erhitzen unter Druck völlig unverändert.

Es war von vorneherein wahrscheinlich, dass der Anhydrokörper II aus einem tribenzoylirten Amidoorcin entstanden ist, welches bei der Temperatur des siedenden Reactionsgemisches etwa nach folgender Gleichung zerfällt:



Diese Ansicht bestätigte zunächst der Reactionsverlauf. Erhitzt man salzsaures Amidoorcin mit einem Überschusse von Benzoylchlorid, so beginnt nach einiger Zeit eine lebhafte Salzsäureentwicklung, mit deren Fortschreiten sich das Chlorhydrat auflöst. Entfernt man die Flamme kurz nachdem Alles aufgelöst, das Amidoorcin also benzoylirt ist, und verseift das

[1] Diese Verbindungen leiten sich ab vom Benzoxazol:



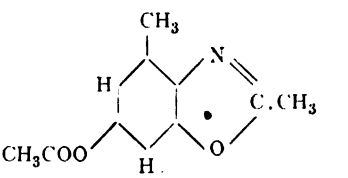
Benzoxazol *o*-Toluoxazol

Digitized by Google

Reactionsproduct mit alkoholischer Kalilauge, so erhält man nur geringe Mengen des Anhydrophenols, dessen Benzoylester der Körper II ist. Die alkalische Mutterlauge oxydirt sich aber in derselben Weise, wie eine Lösung von Amidoorcin in überschüssigem Alkali.[1] Die Ausbeute an dem Anhydrophenol wird indessen quantitativ, wenn man das Sieden des Gemisches von Benzoylchlorid und salzsaurem Amidoorcin noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde, nachdem Alles in Lösung ging, fortsetzt; ein Beweis, dass das schon benzoylirte Amidoorcin jetzt erst in den Anhydrokörper verwandelt wird.

Die directen Einwirkungsproducte von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid, welche durch die Formeln I und II dargestellt werden, habe ich bereits früher l. c. beschrieben. Damals war es noch nicht gelungen, das Tribenzoylamidoorcin darzustellen. Dasselbe entsteht bei der Benzoylirung des Amidoorcins nach Schotten-Baumann's Methode, und ich konnte mit ihm die Richtigkeit der obigen Gleichung direct erweisen. Destillirt man nämlich Tribenzoylamidoorcin vorsichtig, so wird es in Benzoësäure und den Anhydrokörper der Formel II zerlegt. Verseift man es aber mit alkoholischer Natronlauge, ohne es vorher zu destilliren, so entsteht eine alkalische Lösung von Amidoorcin, die sich in bekannter[1] Weise oxydirt.

Anderseits war es mir früher l. c. noch nicht möglich gewesen, das Triacetylamidoorcin in einen Anhydrokörper zu verwandeln. Dies ist nunmehr in zweifacher Art gelungen. Einmal, indem ich die durch das Experiment bestätigten Überlegungen über die Bildung eines Anhydrokörpers der Formel II, von denen oben die Rede war, auf das Triacetylamidoorcin anwendete. Thatsächlich zerfällt letzteres beim Destilliren in Essigsäure und die Verbindung III:



III

p-Acetyloxy-μ-Methyl-*o*-Toluoxazol,

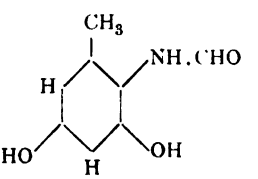
[1] Berl. Ber., *30*, 1109 (1897).

Digitized by Google

welche dem Körper der Formel II entspricht. Das Anhydrophenol, dessen Acetylderivat durch die Formel III veranschaulicht wird, entsteht anderseits auch direct aus dem Triacetylamidoorcin, wenn man es mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) verseift.

Wurden so durch Abänderung der Versuchsbedingungen ganz analog constituirte Derivate durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid dargestellt, so gelang es, geleitet von folgendem Gedankengange, auch Ameisensäurederivate des Amidoorcins zu erhalten.

Wenn Amidoorcinchlorhydrat und Ameisensäure selbst bei hoher Temperatur im Rohre nicht auf einander einwirken, sondern das salzsaure Salz stets unverändert aus der Lösung auskrystallisirt, so konnte dies seinen Grund in der Wirkung der Salzsäure haben. Diese der Ameisensäure an Stärke überlegene Mineralsäure konnte im Stande sein, die Amidogruppe vor dem Angriffe der organischen Säure zu schützen. Mit ihrer Entfernung musste dann die Reaction eintreten. Das war in der That der Fall, als salzsaures Amidoorcin mit ameisensaurem Natrium und Ameisensäure unter Rückfluss gekocht wurde, wobei als Reactionsproduct Formylamidoorcin:

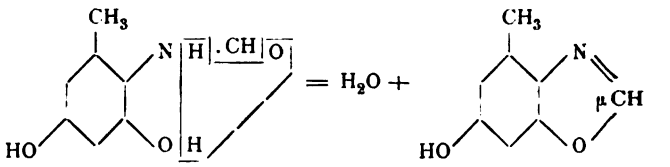


IV

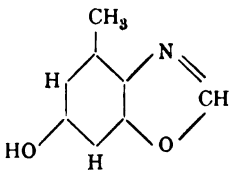
entsteht, in welchem somit die CHO-Gruppe am Stickstoff sitzen muss. Ein dem Triacetyl- und Tribenzoylamidoorcin entsprechendes Triformylderivat konnte nicht dargestellt werden.

Unterwirft man das Formylamidoorcin der trockenen Destillation, so spaltet es Wasser ab und geht in dasjenige Toluoxazol über, von dem sich die früher beschriebenen Verbindungen durch Substitution des in der μ-Stellung befindlichen Wasserstoffatoms durch CH_3 und C_6H_5 ableiten:

Digitized by Google

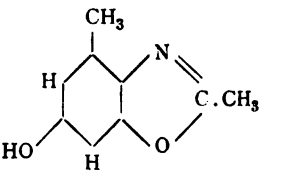


Es ist interessant, die Abstufung der Eigenschaften zu betrachten, welche die folgenden drei Anhydroverbindungen zeigen:



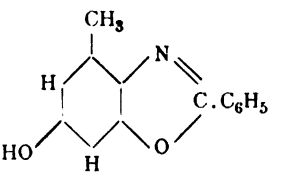
V

p-Oxy-*o*-Toluoxazol
Schmelzpunkt 162—163°



VI

p-Oxy-μ-Methyl-*o*-Toluoxazol
Schmelzpunkt 210°



VII

p-Oxy-μ-Phenyl-*o*-Toluoxazol
Schmelzpunkt 241—242°.

Alle drei Verbindungen zeigen die typische Eigenschaft der Phenole, aus alkalischer Lösung durch Kohlensäure ausgefällt zu werden. Was die basischen Eigenschaften anbetrifft, so sind dieselben bei VII völlig verschwunden; dieser Körper lässt sich aus viel concentrirter Salzsäure unverändert umkrystallisiren. Die Phenole der Formel V und VI geben indessen noch Chlorhydrate, welche sich aber bereits mit Wasser zersetzen.

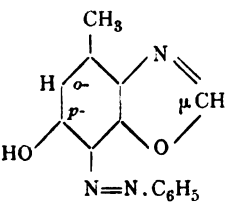
Mit dem Schmelzpunkt erhöht sich auch die Beständigkeit der drei Verbindungen beim Aufbewahren und gegen concentrirte Salzsäure. Die Krystalle der reinen Verbindung V färbten sich schon nach ziemlich kurzem Aufbewahren im Präparatenglase schwach roth. Die vom gleichen Zeitpunkt an aufbewahrten Krystalle der Verbindung VI waren damals noch

Digitized by Google

kaum verändert, aber auch sie wurden beim längeren Liegen roth. Gänzlich erhalten in ihrer ursprünglichen Gestalt, mit demselben Diamantglanze wie im Anfange, sind noch heute die Krystalle der Formel VII.

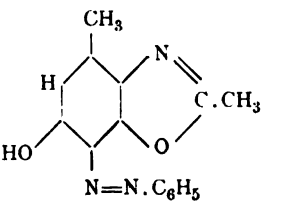
Die letztgenannte Verbindung kann, wie schon erwähnt, mit concentrirter Salzsäure gekocht werden, ohne dass eine wesentliche Zersetzung eintritt. Erst beim fünfstündigen Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150° war sie vollständig in Benzoësäure und salzsaures Amidoorcin zerlegt. Dies Verhalten ist genau entgegengesetzt demjenigen der Verbindung V. Nach kurzem Kochen mit concentrirter Salzsäure ist sie in Amidoorcinchlorhydrat und Ameisensäure gespalten. In der Mitte zwischen V und VII steht der Körper von der Formel VI. Kocht man ihn einige Zeit mit concentrirter Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten sein leicht zersetzliches Chlorhydrat ab; wird er aber mit derselben im Rohre kurze Zeit unter Druck erhitzt, so ist er völlig in Essigsäure und salzsaures Amidoorcin gespalten.

Als Phenole kuppeln die Verbindungen V, VI und VII mit Diazobenzolchlorid und geben Azofarbstoffe, welchen ich vorläufig die Constitution:



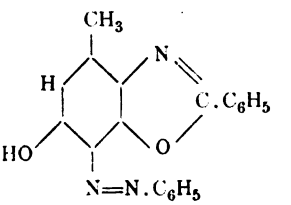
VIII

Benzolazo-*p*-Oxy-*o*-Toluoxazol



IX

Benzolazo-*p*-Oxy-μ-Methyl-*o*-Toluoxazol



X

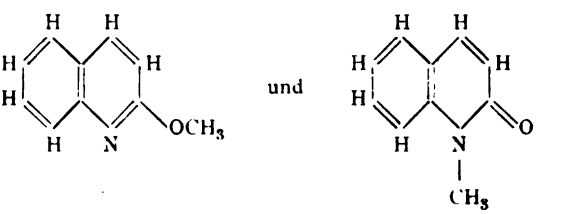
Benzolazo-μ-Phenyl-*p*-Oxytoluoxazol

Digitized by Google

zuertheile. Auch bei diesen Verbindungen zeigen sich Abstufungen in Bezug auf Farbe und Löslichkeit in Alkali. Die Azoverbindung der Formel VIII ist tief scharlachroth gefärbt und löst sich anscheinend am leichtesten in überschüssigem Alkali auf. Die Verbindung der Formel IX ist braunroth und schon schwieriger in Alkali löslich als VIII. Der Körper der Formel X aber bedarf eines sehr grossen Überschusses an wässerigem Alkali, um in der Wärme gelöst zu werden. Um annähernd die zur völligen Lösung erforderliche Menge Ätzkali zu bestimmen, wurde eine Aufschlämmung von 0·33 *g* Azokörper in 100 *cm*³ Wasser successive mit festem KOH versetzt. Dieser Concentration würde ungefähr eine $^1/_{100}$ normale Lösung entsprechen. Aber es war erst etwas mehr als die Hälfte Azokörper in Lösung gegangen, als 15mal mehr Alkali, als die Theorie erfordert, eingetragen worden waren.

Diesen schwach sauren Eigenschaften des Azokörpers X entsprechen ebenso schwache basische. Leitet man in seine absolut ätherische Lösung Salzsäuregas ein, so scheidet sich ein sehr leicht zersetzliches Chlorhydrat aus.

Der Azokörper X hat somit einige Ähnlichkeit mit dem von Friedländer[1] untersuchten Carbostyril. Friedländer hat bei der Methylirung des Carbostyrils zwei tautomere Methyläther erhalten, denen die Formeln zukommen:



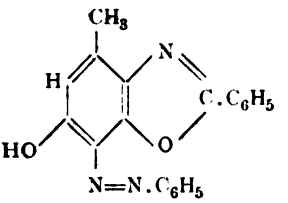
und welche sich dadurch von einander unterscheiden, dass das Methyl in dem einen Falle unter Vermittlung von O am Kohlenstoff, im anderen Falle direct am Stickstoff sitzt.

Bei den Azokörpern werden nun seit langer Zeit ebenfalls zwei tautomere Formeln discutirt, welche bei meiner Verbindung folgendermassen aussehen würden:

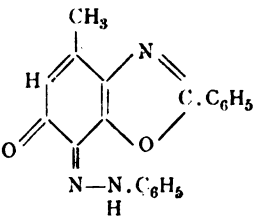
---

[1] Friedländer, Berl. Ber., *18*, 1528 (1885); *20*, 2009 (1887).

Digitized by Google



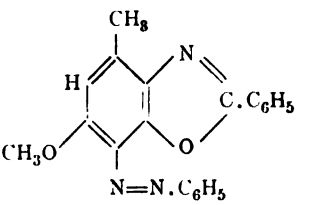
Phenolformel



Hydrazonformel

und es war deshalb von Interesse, die Methylirung zu studiren, zumal man in der Methoxylbestimmung von Zeisel[1] eine Methode besitzt, nach welcher sich eine $-OCH_3$-Gruppe quantitativ nachweisen lässt. Um eine $=N-CH_3$-Gruppe zu bestimmen, ist die Zeisel'sche Methode nicht anwendbar, indessen müsste hier die Modification, welche Herzig und Meyer[2] der Zeisel'schen Methode gaben, zum Ziele führen.

Bisher habe ich durch Methylirung des obigen Azokörpers nur einen Methyläther erhalten können, dessen Methyl nach Zeisel's Methode quantitativ bestimmt wurde und der demnach ein Derivat der Phenolformel des Azokörpers, also:



ist. Nun vertritt bekanntlich H. Goldschmidt,[3] wenn ich ihn richtig verstanden habe, die Ansicht, dass die Oxyazokörper zwar im Sinne der Phenol- und Hydrazonformel reagiren können, dass ihnen, als chemischen Individuen, aber die Formel eines Hydrazons zukommt. Er kam zu dieser Ansicht hauptsächlich durch das Studium der gelinden Reduction der Acetyl- und Benzoylderivate der Oxyazoverbindungen, wobei er in den meisten Fällen eine Spaltung in Acet-, respective Benzanilid und Amidophenol erhielt. In einigen Fällen ging die Reduction

[1] Monatshefte, *6*, 989; *7*, 406.

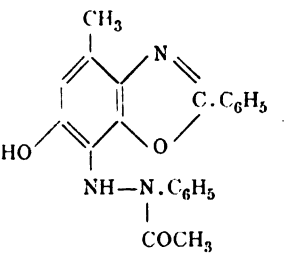
[2] Ibid., *15*, 613; *16*, 599.

[3] Berl. Ber., *23*, 253, 487 (1890); *24*, 2030 (1891); *25*, 1324 (1892).

Digitized by Google

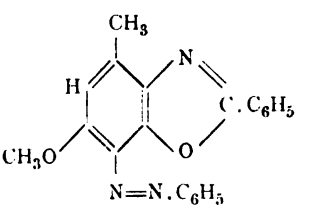
nur bis zu den Hydrazoverbindungen der Azokörper. Eine Spaltung in Amidophenol und Acet-, respective Benzanilid ist indessen nur mit der Hydrazonformel der Azokörper vereinbar.

Bei der Reduction des Acetyl-, respective Benzoylderivates des Benzolazo-Oxy-Phenyltoluoxazols unter ähnlichen Bedingungen, wie Goldschmidt sie angibt, konnte Acet-, respective Benzanilid bis jetzt nicht nachgewiesen werden. Das Reductionsproduct des Acetylazokörpers, welches bisher näher untersucht wurde, zeigt alle Eigenschaften eines Hydrazokörpers, und seine Stickstoffbestimmung stimmt auf die Formel des Acetylhydrazokörpers:

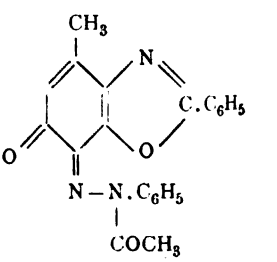


Es ist in Alkali leicht löslich und entbindet beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) Essigsäure.

Das Acetyl- und vermuthlich auch das Benzoylderivat des Azokörpers sind also nach der Hydrazonformel zusammengesetzt. Das Benzolazo-*p*-Oxyphenyl-*o*-Toluoxazol bildet somit zwei Reihen tautomerer Derivate, von denen die Vertreter:



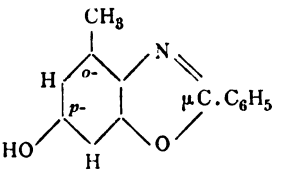
und



dargestellt und untersucht sind. — In einer späteren Abhandlung werde ich hierauf zurückkommen, wenn ich ein umfangreicheres Material zur Verfügung haben werde. Dann soll auch die Frage discutirt werden, ob dem freien Azokörper die Constitution eines Phenols oder Hydrazons zu ertheilen ist.

Digitized by Google

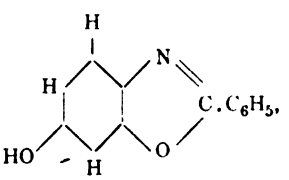
Das Benzolazo-Oxyphenyltoluoxazol, von welchem soeben die Rede war, wird aus dem Phenol:



p-Oxy-μ-Phenyl-*o*-Toluoxazol

gewonnen. Diese Verbindung fluorescirt in alkalischer Lösung intensiv lila, während die Körper, welche die μ-Stellung durch H oder CH_3 ersetzt enthalten, unter gleichen Bedingungen keine Fluorescenz erkennen lassen.

Um diese Erscheinung näher zu prüfen, wurde die Verbindung mehrmals aus alkalischer Lösung mit Kohlensäure ausgefällt und nach dieser Reinigung noch öfters umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt blieb dabei constant, und die Fluorescenz trat nach wie vor mit gleicher Intensität in alkalischer Lösung auf. Die Fluorescenz scheint eine allgemeine Eigenschaft der Verbindungen obiger Constitution zu sein, denn als ich aus dem Amidoresorcin und Benzoylchlorid das niedere Homologe des obigen Phenols darstellte, nämlich die Verbindung:



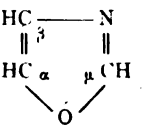
trat die Fluorescenz in ganz ähnlicher Weise auf.

Diese Phenole lösen sich mit schwach gelber Farbe, die einen Stich in das Röthliche hat, in Alkali auf und fluoresciren in concentrirter Lösung nur wenig. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Fluorescenz indessen stark lila. Auch in concentrirter Schwefelsäure und Alkohol bemerkt ein geübtes Auge leicht die Fluorescenz.

In der soeben beschriebenen Erscheinung zeigt sich eine Bestätigung der interessanten Beziehungen zwischen

Digitized by Google

Fluorescenz und chemischer Constitution, welche Richard Meyer[1] kürzlich abgeleitet hat. Als Fluorophor würde in unserem Falle der fünfgliedrige Oxazolring



anzusehen sein. Sind die Kohlenstoffatome α und β in einen Benzolkern eingefügt, so entsteht das Benzoxazol, das ebensowenig wie sein μ-Methylderivat fluorescirt. Erst wenn sich der Oxazolring zwischen zwei Benzolresten befindet, tritt die Fluorescenz auf. Eine Methylgruppe in der *o*-Stellung des Benzoxazolrestes hat kaum einen Einfluss auf die Fluorescenz, denn an dem Körper VII wurde ja die Erscheinung beobachtet. Bis jetzt konnte noch nicht untersucht werden, ob Verbindungen, bei denen sich die Hydroxylgruppe in anderer Stellung befindet, ebenfalls in Lösung fluoresciren.

Schon früher[2] wurde gezeigt, dass man durch Oxydation einer Lösung von 1 Mol. Amidoorcin in einer Natronlauge, die 2 Mol. Ätznatron enthält, zwei Farbstoffe isoliren kann, von denen der eine in Alkohol löslich, der andere unlöslich ist. Oxydirt man aber in einer alkalischen Lösung, in der sich 3 Mol. Ätznatron befinden, so entsteht noch ein dritter Farbstoff, der sich von den beiden anderen durch Extraction mit Äther oder Benzol trennen lässt. Diese drei Farbstoffe stimmen in ihren wesentlichsten Eigenschaften mit denjenigen überein, welche Zulkowski und Peters[3] durch Oxydation von Orcin mit Ammoniak in einer stark alkalischen Lösung erhielten. Sie wiesen nach, dass der eine (alkohollösliche) identisch mit dem Orceïn ist, während der andere (alkoholunlösliche) die charakteristischen Reactionen des blauen Lackmusfarbstoffes,

---

[1] Zeitschr. für physikal. Chemie, *24*, 508 (1897).

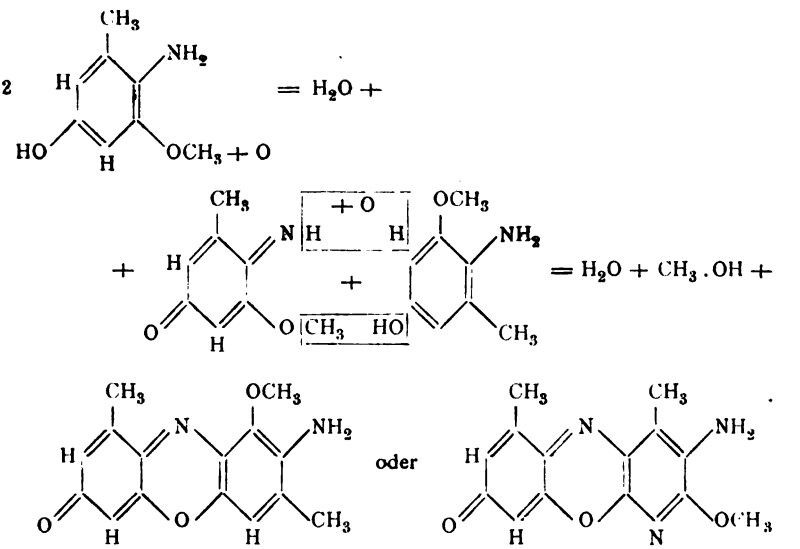
[2] Berl. Ber., *30*, 1104 (1897).

[3] Wiener Monatshefte, *11*, 227 (1890).

Digitized by Google

des Azolitmins, zeigt. Ich füge hinzu, dass auch die Absorptionsspectren der auf die drei verschiedenen Arten dargestellten Farbstoffe übereinstimmen und dass die Identität des natürlichen Azolitmins und des alkoholunlöslichen, aus Orcin erhaltenen Farbstoffes daraus hervorgeht, dass alle mit Essigsäureanhydrid ein und dasselbe Acetylderivat geben.

Nun habe ich früher l. c. über den Verlauf der Oxydation des monomethylirten Amidoorcins folgende Gleichung aufgestellt:



Seitdem ist die Untersuchung des so erhaltenen Körpers wesentlich vorgeschritten und alle dargestellten Derivate haben die Auffassung, dass er ein Phenoxazinäther sei, vollauf bestätigt. Es ist nun wahrscheinlich, dass die Oxydation des Amidoorcins zum Theil so verläuft wie diejenige seines Monomethyläthers, und damit eröffnet sich die Aussicht, vielleicht die Körperclasse zu finden, in welche die Farbstoffe des Lackmus und der Orseille, von denen man bisher noch nicht einmal die genaue Zusammensetzung kennt, gehören. — Gleichzeitig mit diesen Untersuchungen gehen die des Lackmus und Orceïns Hand in Hand. Auch werden analoge Versuche in der Resorcinreihe vorgenommen.

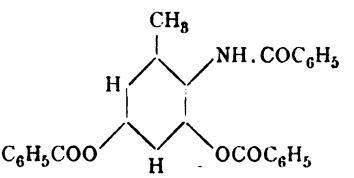
Digitized by Google

Experimenteller Theil.

Tribenzoylamidoorcin.

Behandelt man salzsaures Amidoorcin mit einem Überschusse von Benzoylchlorid in alkalischer Lösung, so bildet sich Tribenzoylamidoorcin vom Schmelzpunkte[1] 165—166°, welchem das Triacetylamidoorcin vom Schmelzpunkte 98—99° entspricht.[2]

4 *g* Amidoorcinchlorhydrat wurden in 20 *cm*³ Wasser gelöst und mit 9 *g* Benzoylchlorid versetzt. Hierzu gab ich unter fortwährendem gutem Umschütteln zuerst in grösseren, dann in kleineren Portionen so lange 10procentige wässerige Natronlauge, bis die Reactionsflüssigkeit dauernd alkalische Reaction zeigte. In der Lauge ist alsdann eine hellbraune, poröse Masse suspendirt, welche abgesaugt, gewaschen und nach dem Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Analyse stimmt auf die Formel:



0·1639 *g* Substanz lieferten 0·446 *g* CO_2 und 0·0679 *g* H_2O.
0·2165 *g* Substanz lieferten bei 742 *mm* Druck und 14° C. 6·1 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
C	74·48	74·21
H	4·67	4·74
N	3·11	3·26

Das Tribenzoylamidoorcin krystallisirt aus absolutem Alkohol, in dem es in der Kälte mässig, in der Hitze leicht löslich ist, in weissen, prismatischen Nadeln vom Schmelzpunkte 165—166°. Während Chloroform es schon in der Kälte momentan aufnimmt, ist es in kaltem Benzol leicht, in kaltem

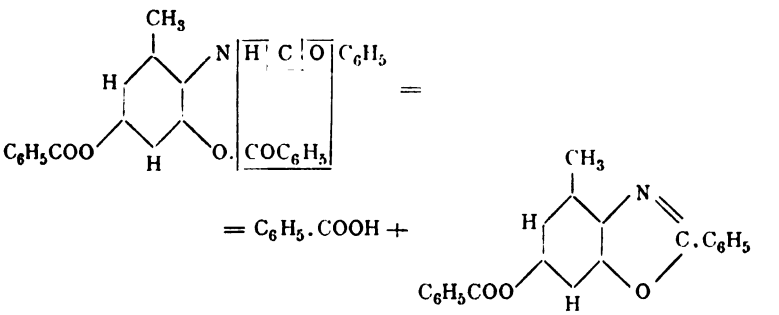
[1] Alle Schmelzpunkte wurden in dem von Levy in seiner »Anleitung etc.«, 2. Aufl., 1890, S. 23, Fig. 11 beschriebenen Apparate bestimmt und sind nicht corrigirt.

[2] Berl. Ber., 30, 1104 (1897).

Digitized by Google

Eisessig ziemlich leicht löslich. Seine Löslichkeit in Äther ist sowohl in der Kälte, wie in der Wärme gering.

Beim Verseifen des Tribenzoylderivates mit alkoholischer Kalilauge entsteht Benzoësäure und Amidoorcin, welch' letzteres sich rasch oxydirt. — Unterwirft man aber den Körper zuerst der Destillation und verseift ihn dann, so fluorescirt die alkalische Lösung, und man kann aus derselben mit Kohlensäure das *p*-Oxy-μ-Phenyl-Toluoxazol vom Schmelzpunkte 241—242° ausfällen, von dem sogleich die Rede sein wird. Durch trockene Destillation ist das Tribenzoylamidoorcin im Sinne folgender Gleichung gespalten worden:



Durch Verseifung des Benzoylmethenylkörpers entsteht, wie bemerkt, das *p*-Oxy-μ-Phenyl-Toluoxazol, welches schon a. a. O.[1] ausführlicher beschrieben worden ist. Inzwischen wurde dieses interessante Phenol genauer untersucht, und ich trage Folgendes nach:

Moleculargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode:

Lösungmittel Aceton ($k = 16 \cdot 94$). Angewendet $50 \cdot 385\ g$.

Angewendete Substanz	Siedepunkts-erhöhung	Molecular-gewicht Gefunden	Molecular-gewicht Berechnet
0·4818	0·080°	197·9	224·5
1·0817	0·172	211·5	
1·5978	0·230	233·6	

[1] Ber., *30*, 1104 (1897).

Digitized by Google

Der Körper besitzt die einfache Moleculargrösse.

Gegen concentrirte Salzsäure ist das Oxy-Phenyltoluoxazol überaus beständig, so dass es beim Kochen mit derselben nicht verändert, sondern nur in geringem Masse gelöst wird. Beim Erkalten scheidet es sich hieraus unverändert wieder ab. Um Phenyltoluoxazol zu spalten, war es nothwendig, 1 *g* desselben mit 10 cm^3 concentrirter Salzsäure durch 5 Stunden im Rohre auf 180° zu erhitzen. Man erhält eine dunkelgrün gefärbte Masse, welche aus blättrigen Krystallen und Lauge bestand. Beide wurden durch scharfes Absaugen getrennt. Die Krystalle waren leicht mit Benzoësäure (Schmelzpunkt 122°) zu identificiren. — Beim Eindampfen der salzsauren Lauge hinterblieb ein Rückstand, welcher zur Entfernung von Benzoësäure zunächst mit Äther extrahirt und dann aus verdünnter Salzsäure unter Zuhilfenahme von Thierkohle umkrystallisirt wurde. Es schieden sich die charakteristisch aussehenden Rhomboëder des salzsauren Amidoorcins ab, welche noch durch die wichtigsten chemischen Reactionen dieser Verbindung identificirt wurden. Durch sehr lang dauernde Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur lässt sich somit das Phenyl-Oxytoluoxazol in Benzoësäure und salzsaurem Amidoorcin spalten im Sinne der Gleichung:

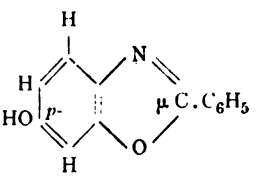
$$HO.C_7H_5\left\langle\begin{matrix}N\\O\end{matrix}\right\rangle C.C_6H_5 + 2\,H_2O + HCl =$$

$$= (HO)_2C_7H_5NH_2.HCl + C_6H_5.COOH.$$

Wie schon früher erwähnt, zeigt die rothgelbe alkalische Lösung des μ-Phenyl-Oxytoluoxazols eine intensiv grüne Fluorescenz, die den analogen Derivaten, welche die μ-Stellung durch CH_3 oder H ersetzt haben, abgeht. Um nun zu prüfen, ob das μ-Phenyl-Oxybenzoxazol ebenfalls in alkalischer Lösung fluorescirt, wurde es aus dem salzsauren Amidoresorcin durch Einwirkung von Benzoylchlorid in analoger Weise wie sein höheres Homologes dargestellt. — Leider liess sich das Amidoresorcinchlorhydrat nicht so leicht durch Reduction des entsprechenden Nitrosophenols gewinnen wie das salzsaure Amidoorcin, denn die salzsaure Zinnchlorürlösung schied es auch bei

Digitized by Google

längerem Stehen und Einengen nicht ab. Deshalb wurde die Reductionsflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit und das Filtrat vom Schwefelzinn stark eingedampft. Nunmehr schied sich salzsaures Amidoresorcin in grossen derben Krystallen ab. Dieselben wurden mit der fünffachen Menge Benzoylchlorid unter Rückfluss erhitzt. Alsbald begann eine lebhafte Reaction, und unter Entbindung von Salzsäure ging das Chlorhydrat in Lösung. Letztere wurde noch eine Viertelstunde in gelindem Sieden erhalten und nach dem Erkalten so lange mit 10procentiger Natronlauge geschüttelt, bis die Reaction dauernd alkalisch blieb. Das Benzoylderivat des μ-Phenyl-Oxytoluoxazols bleibt als schmutziggelbe krümmlige Masse zurück. Es wurde nach dem Trocknen mit alkoholischer Kalilauge verseift und der Alkohol nach Zusatz von Wasser abdestillirt. Man erhält auf diese Weise ebenfalls eine schwach rothgelbe Flüssigkeit mit lila Fluorescenz. Beim Einleiten von Kohlensäure wird das μ-Phenyl-*p*-Oxybenzoxazol



feinkörnig abgeschieden. Es wurde zweimal in verdünnter Natronlauge gelöst, filtrirt, durch Kohlensäure wieder ausgeschieden und so analysirt.

0·1424 *g* Substanz lieferten 0·3834 *g* CO_2 und 0·0567 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_9O_2N$	Gefunden
C	73·91	73·42
H	4·28	4·43

Das μ-Phenyl-*p*-Oxybenzoxazol krystallisirt aus Benzol, das in der Kälte nur wenig in der Wärme mehr löst, in farblosen derben Krystallen vom Schmelzpunkte 216—217°. Aceton nimmt den Körper in der Kälte bereits sehr leicht,

Digitized by Google

Ligroin dagegen selbst in der Hitze nur spurenweise auf. Die Löslichkeit in kaltem Alkohol und Äther ist eine mässige, beim Erwärmen aber eine grosse. Eisessig löst die Verbindung bereits in der Kälte leicht auf; während kaltes Chloroform nur wenig absorbirt, geht beim Erhitzen Alles leicht in Lösung, um sich beim Erkalten wieder krystallisirt abzuscheiden.

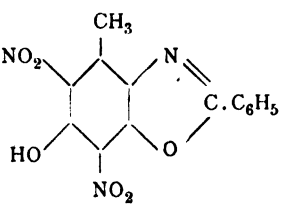
Nitrirung des Phenyltoluoxazols. 2 *g* Phenyltoluoxazol wurden in 20 *g* concentrirter Salpetersäure unter guter Kühlung mit Wasser allmälig eingetragen, so dass sich die Reactionsflüssigkeit nur sehr wenig erwärmt. Nach kurzem Stehen wurde der Nitrokörper mit Wasser ausgefällt, gewaschen, getrocknet und aus absolutem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Die Analyse ergab, dass ein Dinitrokörper entstanden war.

0·1375 *g* Substanz lieferten bei 716 *mm* Barometerstand und 16·6° C. 16·8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_9O_2N(NO_2)_2$	Gefunden
N	13·37	13·30

Da das Nitroderivat beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure im Rohre auf 150° beträchtliche Mengen Benzoësäure lieferte, kommt ihm die folgende Constitution zu:



Nach der ersten Krystallisation zersetzte sich die Verbindung bei 174°; bei der zweiten war der Zersetzungspunkt auf 186—188° und bei der dritten auf 188—189° gestiegen, wo er ziemlich constant blieb.

Die intensiv gelben, rhomboëdrisch geformten Krystalle des Dinitroderivates sind in kaltem Alkohol sehr schwer, in

Digitized by Google

heissem leichter löslich. Benzol und Chloroform nehmen in der Kälte eine mässige, in der Hitze eine grössere Menge auf. In Äther und Eisessig ist der Körper nicht beträchtlich, in kaltem und warmem Ligroin so gut wie unlöslich.

Das Dinitroderivat zersetzt Soda in der Kälte unter Kohlensäureentwicklung und geht mit dunkelrothgelber Farbe in Lösung. Aus den Lösungen in Soda und Ätznatron scheidet sich bald ein Natriumsalz in krystallisirtem Zustande ab.

Die Verwandtschaft dieses Dinitroderivates zur Faser ist nur gering. Beim längeren Verweilen im warmen Farbbade wird Wolle schwach gelb gefärbt.

Verhalten des Phenyl-Oxytoluoxazols gegen salpetrige Säure und Diazobenzolchlorid.

Mit salpetriger Säure scheint Phenyl-Oxytoluoxazol nicht zu reagiren, wenigstens ergaben mehrere Versuche, in saurer oder alkalischer Lösung eine Einwirkung zu erzielen, negative Resultate. Wohl aber kuppelt es mit Diazobenzolchlorid.

4·4 *g* Phenyl-Oxytoluoxazol wurden in 100 cm^3 verdünnter Natronlauge, welche 10 *g* NaOH (fest) enthielt, gelöst und diese Lösung gut abgekühlt. Zu ihr liess ich eine, ebenfalls sehr kalte Diazobenzolchloridlösung allmälig zufliessen, welche so bereitet war, dass eine Mischung von 1·8 *g* Anilin in 70 cm^3 Wasser und 6 *g* concentrirter Salzsäure mit 1·44 *g* Natriumnitrit versetzt wurde. Der Zusatz des ersten Tropfens der Diazolösung erzeugte schon eine intensive Orangefärbung der Flüssigkeit, welche sich beim weiteren Zufliessen verstärkte. Später trübte sich die Reactionsmasse, und es fand eine geringe Stickstoffentwicklung statt. Gleichzeitig entstand ein hellroth gefärbter Niederschlag in beträchtlicher Menge. Derselbe wurde kolirt und ohne mit Wasser zu waschen, abgepresst. Er ist das Natriumsalz des entstandenen Diazokörpers. Um aus ihm den freien Azokörper darzustellen, braucht man es nur mit Wasser zu übergiessen, wobei es unter Bildung von Natronlauge zersetzt wird. Der Azofarbstoff wurde aus Eisessig umkrystallisirt und analysirt.

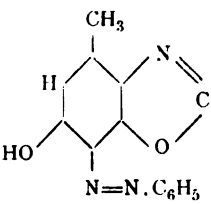
0·1392 *g* Substanz lieferten bei 732 *mm* Barometerstand und 15° C. 15·8 cm^3 N.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

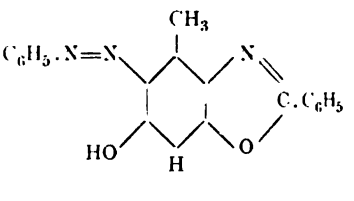
	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
N	12·80	12·87

Dem Benzolazo-μ-Phenyloxytoluoxazol kommt somit eine der beiden Constitutionsformeln:



I

oder



II

zu. Eine Entscheidung zwischen beiden konnte bis jetzt noch nicht getroffen werden. In jedem Falle ist indessen ein *o*-Oxy-Azokörper entstanden, und ich gebe zunächst der Formel I den Vorzug. — Der Azokörper krystallisirt aus Eisessig in dunkelbraungelben Nadeln vom Schmelzpunkte 169—170°. In kaltem Alkohol ist er schwer, in heissem leichter löslich, so dass er sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung in warzenförmigen Krystallaggregaten abscheidet. Ähnlich dem Alkohol verhält sich Äther, nur löst derselbe entsprechend schwerer. Benzol und Chloroform nehmen die Azoverbindung schon in der Kälte leicht auf.

Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Azokörper, sowie alle seine später beschriebenen Derivate mit gelbrother Farbe auf; beim Verdünnen wird die Farbe der Flüssigkeit mehr roth.

Aus der Mutterlauge des oben erwähnten Natriumsalzes scheidet sich auf Zusatz von Schwefelsäure noch eine geringe Menge eines heller gefärbten Körpers ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig den Schmelzpunkt 168° zeigte und somit identisch mit obiger Azoverbindung war.

Chlorhydrat des Azokörpers. Neben seinen schwach sauren (Phenol-) Eigenschaften scheint das Benzolazo-Oxyphenyltoluoxazol auch fähig zu sein, mit Salzsäure ein leicht zersetzliches Chlorhydrat zu bilden: Zwei gleiche Portionen

Digitized by Google

Azokörper wurden in demselben Volum absoluten Äthers gelöst und die eine Portion in der Kälte mit Salzsäuregas gesättigt. Die Krystalle, welche sich nach einiger Zeit aus beiden Portionen abschieden, sahen verschieden aus, indem die aus salzsäurehaltigem Äther dunkler waren. Beim Absaugen und längerem Liegen an der Luft oder beim Übergiessen mit Wasser zersetzten sich die letztgenannten Krystalle. Zur Analyse wurden die aus ätherischer Salzsäure abgeschiedenen Krystalle rasch abgesaugt, erst mit salzsäurehaltigem, dann mit wenig reinem absoluten Äther gewaschen, zwischen Filtrirpapier rasch abgepresst und analysirt. Es ergab sich ein beträchtlicher Halogengehalt, welcher nur um 1·33% geringer ist als der nach der Theorie geforderte. Die Existenz eines leicht zersetzlichen Chlorhydrates ist somit wahrscheinlich.

0·0886 *g* Substanz lieferten 0·030 *g* AgCl.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2.HCl$	Gefunden
Cl.....	9·70	8·37

Acetylirung des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols.

5 *g* Azokörper wurden mit 20 *g* Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 *g* entwässertem Natriumacetat 2 Stunden lang am Steigrohr gekocht. Beim Erkalten erstarrt die Reactionsflüssigkeit zu einer festen Masse, welche aus dicht verfilzten, gelbrothen Nadeln des Acetylderivates besteht. Die Mutterlauge wurde durch Absaugen, das Natriumacetat durch Wasser entfernt und das Reactionsproduct zuerst aus Eisessig, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

0·1896 *g* Substanz lieferten bei 724 *mm* Barometerstand und 21° C. 19·7 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O_2COCH_3$	Berechnet
N.....	11·35	11·35

Digitized by Google

Das Acetyloxy-Benzolazo-p-Phenyltoluoxazol krystallisirt in sehr langen, orangegelben, zugespitzten Krystallen, welche deutlich sechs Prismenflächen erkennen lassen und den Schmelzpunkt 182—183° besitzen. In Alkohol und Aceton ist es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten aus. Während Chloroform den Körper sehr leicht aufnimmt, wird er von Ligroin selbst beim Kochen nur in geringer Menge gelöst. In Benzol, Äther, Essigäther und heissem Eisessig ist er leicht löslich und scheidet sich aus letztgenanntem Lösungsmittel beim Erkalten krystallisirt ab.

Gegen concentrirte Schwefelsäure verhält sich das Acetylderivat wie der freie Azokörper, es löst sich mit gelbrother Farbe auf, welche beim Verdünnen mit Wasser mehr roth wird. Bei stärkerem Wasserzusatze findet Fällung statt.

Auffallend ist die verhältnissmässig schwere Verseifbarkeit des Acetylesters. Von wässeriger Natronlauge wird derselbe auch beim Kochen nicht merklich angegriffen. Alkoholische Kalilauge verseift erst beim längeren Kochen vollständig.

Reduction des Acetylazotoluoxazols mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung.

H. Goldschmidt hat in seinen Untersuchungen über Oxy- und Amidoazoverbindungen[1] eine Methode der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung ausgearbeitet, durch die es ihm möglich war, eine Spaltung der acetylirten und benzoylirten Oxyazokörper in Acet-, respective Benzanilid und Amidophenol zu bewirken und dadurch zu entscheiden, ob der Azokörper ein Hydrazon oder ein Phenol ist. Nach dieser Methode hoffte auch ich die Entscheidung treffen zu können, ob die soeben beschriebene acetylirte Azoverbindung den Säurerest an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden enthält.

Zunächst musste ich wegen der geringen Löslichkeit das Acetyloxyazophenyltoluoxazol in einem grossen Überschusse von Alkohol lösen und die Reduction in der Wärme vornehmen.

[1] Ber. *23*, 487 (1890); *24*, 2300 (1891); *25*, 1332 (1892).

Digitized by Google

2 *g* Acetylazoverbindung wurden in 200 *cm*³ Alkohol auf dem Wasserbade gelöst, 3 *g* Zinkstaub und 60 Tropfen Eisessig zugegeben. Nach kurzer Zeit ist die Farbe der Lösung stark verblasst. Allmälig gibt man in kleinen Portionen noch 1 *g* Zinkstaub und circa 40—50 Tropfen Essigsäure zu, filtrirt, wenn die Reactionsflüssigkeit fast farblos ist, und destillirt den Alkohol bis auf etwa 30 *cm*³ ab. Nun wird mit Wasser versetzt, wobei sich ein Niederschlag ausscheidet, welcher abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde.

0·129 *g* Substanz lieferten bei 733 *mm* Druck und 21·8° C. 13·5 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für Monoacetylhydrazoverbindung
N	11·54	11·29

Das Reductionsproduct des Acetylazokörpers löst sich in Alkohol ziemlich leicht, in Äther und Benzol sehr schwer auf. Es krystallisirt aus Eisessig in länglichen Blättchen vom Schmelzpunkte 184—185°. In Alkali ist es leicht mit gelber Farbe löslich, und es oxydirt sich diese Lösung beim Stehen. Concentrirte Schwefelsäure löst leicht auf; diese wenig gefärbte Lösung zeigt eine stahlblaue Fluorescenz.

Durch folgende Reaction kann dieses Reductionsproduct in Oxy-Phenyl-Toluoxazol zurückverwandelt werden. Verdünnt man die concentrirte schwefelsaure Lösung des Reductionsproductes mit dem gleichen Volum Wasser, so verschwindet die Fluorescenz fast ganz. Es wurde nun das gleiche Volum Alkohol und nach guter Kühlung einige Tropfen Natriumnitrit zugesetzt, welche eine intensive Gelbfärbung hervorriefen. Beim Kochen verschwindet letztere, es tritt Aldehydgeruch auf, und beim Verdünnen scheidet sich das in alkalischer Lösung charakteristisch lila fluorescirende Oxyphenyltoluoxazol aus.

Acetanilid konnte unter den Reductionsproducten nie nachgewiesen werden.

Digitized by Google

Benzoylirung des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols.

Die Benzoylirung kann in zweierlei Weise vorgenommen werden, mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann oder mit Benzoësäureanhydrid. — Nach der ersten Methode wurde der Azokörper in überschüssiger verdünnter Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid im Überschusse so lange geschüttelt, bis die Reactionsflüssigkeit fast farblos war. Es war viel mehr Benzoylchlorid hiezu nöthig, als der berechneten Menge entspricht. Nach beendeter Reaction erhält man das Benzoylderivat als eine hellbraungelbe krümmlige Masse, die nach dem Absaugen, Waschen und Trocknen aus Eisessig oder absolutem Alkohol krystallisirt wird.

Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man den Azokörper durch mehrere Stunden mit der zweifachen Menge Benzoësäureanhydrid im Ölbade auf 180° erhitzt, zuerst mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser verreibt und nach dem Trocknen aus den genannten Lösungsmitteln krystallisirt.

0·1702 *g* Substanz lieferten bei 727·5 *mm* Druck und 19° C. 15·2 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O_2COC_6H_5$	Gefunden
N	9·73	9·90

Das Monobenzoylderivat des Benzolazo-Phenyl-Oxytoluoxazols krystallisirt aus absolutem Alkohol in schwach braungelb gefärbten, prismatischen Krystallen, welche wie das Monoacetylderivat zugespitzt sind und deutlich sechs Prismenflächen erkennen lassen.

Sein Schmelzpunkt beträgt nach mehrmaligem Umkrystallisiren 171°; schon bei 160° beginnt die Probe zu sintern. — Benzol und Chloroform lösen den Körper sehr leicht, kalter Methylalkohol, sowie kalter und heisser Petroläther in sehr geringer Menge auf. Die Löslichkeit in Äthyl- und Propylalkohol ist in der Kälte gering, in der Hitze dagegen grösser; ebenso verhält sich Eisessig und Aceton. Äther besitzt schon in der Kälte eine ziemlich grosse Aufnahmefähigkeit für die Verbindung.

Digitized by Google

Die Lösungserscheinungen in concentrirter Schwefelsäure und die schwere Verseifbarkeit durch wässerige und alkoholische Kalilauge sind genau so, wie es beim Acetylazokörper beschrieben wurde.

Die Reduction des Benzoylazokörpers mit Zinkstaub und Essigsäure in alkoholischer Lösung verläuft analog wie die des Acetylazokörpers. Benzanilid konnte auch hier nicht nachgewiesen werden, dagegen fiel beim Verdünnen der eingeengten alkoholischen Lösung ein Niederschlag aus, welcher aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Die Verbindung löst sich leicht in Alkali mit gelber Farbe auf, fluorescirt in concentrirter schwefelsaurer Lösung stahlblau und lässt sich mit Natriumnitrit in alkoholisch-schwefelsaurer Lösung in der beim Acetylderivat angegebenen Weise in Oxy-Phenyltoluoxazol verwandeln. Die Menge war zur weiteren Untersuchung zu gering.

Methylirung des Benzolazo-Phenyloxytoluoxazols.

Bei dem Versuche, den Oxyazokörper mit molecularen Mengen JCH_3 und Natriummethylat zu methyliren, fand ich, dass nur ein sehr geringer Theil desselben in den Äther verwandelt wird. Etwas mehr als die Hälfte wurde methylirt, als ich successive auf 1 Mol. Azokörper 4 Mol. Jodmethyl und die äquivalente Menge Na in Methylalkohol gelöst anwendete. Jedesmal wurde bis zum Eintritte der neutralen Reaction gekocht. Nach der Beendigung des Versuches schied sich beim Erkalten ein Gemisch von Azoäther und unverändertem Azokörper aus, in dem ersterer stark vorherrschte. Das Gemisch wurde nach dem Trocknen fein pulverisirt und zuerst mit wenig Alkohol ausgekocht, dabei ging die weitaus grösste Menge Azokörper neben wenig Azoäther in Lösung. Der Rückstand stellt nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol den reinen Azoäther dar.

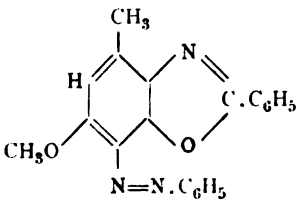
0·1651 *g* Substanz lieferten bei 728 *mm* Druck und 19·6° C. 18·4 cm^3 N.

In 100 Theilen:

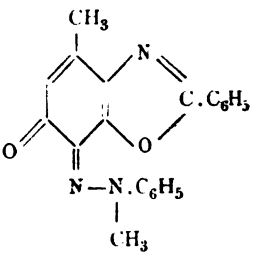
	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O.OCH_3$	Gefunden
N	12·28	12·30

Digitized by Google

Eine Methoxylbestimmung nach Zeisel's schöner Methode ergab die Anwesenheit einer O—CH_3-Gruppe, so dass dem Azoäther die Constitution I:



und nicht II



I II

zukommt.

Methoxylbestimmung nach Zeisel:

0·2292 *g* Substanz lieferten 0·1473 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O.OCH_3$	Gefunden
OCH_3.....	9·03	8·69

Das Methoxy-Benzolazo-Phenyltoluoxazol krystallisirt in kleinen, gelben, lanzettförmigen Nadeln, welche bei 149—150° schmelzen, nachdem circa 15° früher eine stets stärker werdende Sinterung beginnt. Benzol und Chloroform lösen schon in der Kälte momentan auf, Petroläther aber sowohl in der Kälte, wie in der Wärme wenig. Die Löslichkeit in Eisessig und Äther ist schon in der Kälte recht beträchtlich. Alkohol nimmt in der Kälte sehr wenig, in der Hitze ziemlich reichlich auf. Die Farbreaction mit concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe, wie sie bei den anderen Azokörpern beschrieben wurde. Natronlauge verseift auch beim Kochen nicht.

Das alkoholische Filtrat der Methylirung wurde auf weniger als die Hälfte seines Volumens eingedampft. Nach eintägigem Stehen hatten sich Krystalle abgeschieden, welche in Alkali beim Erwärmen löslich waren und sich aus absolutem Alkohol umkrystallisiren liessen, wobei der Schmelzpunkt auf 160° stieg. Da die Vermuthung nahelag, dass vielleicht neben einem

Digitized by Google

wirklichen Methoxyazokörper auch ein an Stickstoff methylirter der Formel II (Seite vorher) entstanden sei, so wurde eine Stickstoffbestimmung der einmal aus Alkohol umkrystallisirten Verbindung vorgenommen.

0·1640 *g* Substanz lieferten bei 726 *mm* Druck und 20·6° C. 19 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}N_3O_2$	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{14}N_3O_2CH_3$
N	12·80	12·75	12·28

Der in Alkohol leichter lösliche Körper der Methylirung des Azokörpers ist somit nichts Anderes als unveränderter Azokörper, wie es nach seinen Eigenschaften von vorneherein wahrscheinlich war.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzoësäureanhydrid auf salzsaures Amidoorcin in der Wärme entstehen, wie gezeigt wurde, sofort Anhydroverbindungen. Das Tribenzoylamidoorcin konnte nach Schotten-Baumann's Methode erhalten werden. — Essigsäureanhydrid aber liefert beim Kochen mit salzsaurem Amidoorcin, wie ich bereits früher[1] nachgewiesen habe, zuerst das Triacetylamidoorcin. Nach folgender Vorschrift erhält man die letztgenannte Verbindung in quantitativer Ausbeute.

Das salzsaure Amidoorcin wird zunächst mit dem halben Gewichte entwässerten Natriumacetats gemischt und mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid 1—2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Ich nahm diese Operation in einem Fractionirkölbchen vor, dessen Abflussrohr mit einem Stopfen verschlossen und das derart geneigt war, dass sich im Abflussrohre keine Flüssigkeit ansammeln konnte. Nach beendeter Reaction wurde im Vacuum auf dem Wasserbade die grösste Menge des Essiganhydrides abdestillirt und der Kolbenrückstand in Wasser gegossen. Nach kurzem Umrühren scheidet sich das Triacetylderivat ab und wird aus verdünntem Alkohol (1Vol. Sprit auf 3 Volumen mit Wasser verdünnt) umkrystallisirt.

[1] Ber., *30*, 1104 (1897).

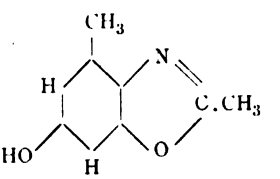
Digitized by Google

Damals war es mir noch nicht gelungen, das Triacetylderivat in einen Anhydrokörper zu verwandeln. Dies ist im weiteren Verlaufe der Arbeit auf zweierlei Weise möglich geworden, nämlich:

1. Durch Verseifen mit Schwefelsäure (1 : 1).
2. Durch trockene Destillation.

Die Verseifung mit Schwefelsäure führt zum Methyloxytoluoxazol: Je 1 *g* Triacetylamidoorcin wurde in 5 *g* Schwefelsäure (1 Vol. concentrirte Schwefelsäure + 1 Vol. Wasser) eingetragen und circa 1 Stunde im Wasserbade erhitzt. Alsbald bemerkt man einen starken Geruch nach Essigsäure. Nach genügender Einwirkung wird mit Wasser verdünnt und so viel festes Ätzkali eingetragen, dass circa drei Viertel der angewendeten Schwefelsäure neutralisirt werden. Schon während des Eintragens findet die Ausscheidung eines Körpers statt, welche man durch Zusatz von Ammoniumsulfat vervollständigt. Nunmehr wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Reinigung in möglichst wenig Natronlauge gelöst. Beim Einleiten von Kohlensäure schied sich die Verbindung rein weiss ab und wurde nochmals aus Benzol umkrystallisirt.

Die Analyse stimmte auf die Formel:



0·1748 *g* Substanz lieferten 0·4237 *g* CO_2 und 0·0889 *g* H_2O.
0·2189 *g* Substanz lieferten bei 725 *mm* Druck und 19° C. 17·4 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_9H_9O_2N$	Gefunden
C	66·23	66·11
H	5·53	5·66
N	8·61	8·78

Das *p*-Oxy-μ-Methyl-*o*-Toluoxazol krystallisirt aus absolutem Alkohol oder Benzol in farblosen langen Nadeln vom

Digitized by Google

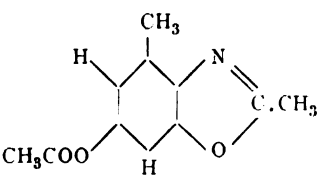
Schmelzpunkte 210°. Äther und Alkohol lösen es in der Kälte mässig, in der Wärme besser auf; ähnlich ist die Löslichkeit in Chloroform. Eisessig nimmt es sehr leicht auf, während Benzol in grossem Überschusse angewendet werden muss, um in der Wärme eine beträchtlichere Menge aufzulösen. In Petroläther ist es sowohl in der Kälte, als auch beim Kochen schwer löslich.

Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure geht die Verbindung alsbald in Lösung und scheidet nach einiger Zeit dicke Krystalle ab. Als dieselben mit Wasser übergossen wurden, zerfielen sie in ein weisses Pulver, das sich als Oxymethyltoluoxazol erwies. Offenbar besitzt der Anhydrokörper der Methylreihe schwach basische Eigenschaften und bildet ein leicht zersetzliches Chlorhydrat. Beim kurzen Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure im Rohre wird das Toluoxazol in Amidoorcin und Essigsäure zerlegt.

Die trockene Destillation des Triacetylamidoorcins verläuft quantitativ nach der Gleichung:

$$C_{13}H_{15}O_5N = CH_3.COOH + C_{11}H_{11}O_3N.$$

Die Verbindung $C_{11}H_{11}O_3N$ gibt beim kurzen Kochen mit alkoholischer Kalilauge und nach dem Ausfällen mit Kohlensäure das oben beschriebene Methyloxytoluoxazol vom Schmelzpunkte 210°; es ist also als ein Acetylderivat desselben aufzufassen, und auch die weitere Untersuchung bestätigte folgende Constitutionsformel:



In einem Destillationskolben mit niedrigem Ansatzrohre wurde Triacetylamidoorcin einige Zeit in gelindem Sieden erhalten. Bis 130° ging ein Gemisch von Essigsäure und Essigsäureanhydrid über. Dann stieg das Thermometer schnell und zwischen 272—286° destillirte das gesuchte Acetylderivat des Anhydrokörpers über. Es erstarrt alsbald in der Vorlage,

Digitized by Google

wurde auf Thon gestrichen und dann aus Ligroin umkrystallisirt.

Die Analyse stimmt auf die angegebene Formel.

0·2703 *g* Substanz lieferten bei 729 *mm* Druck und 19·4° C. 16·9 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{11}H_{11}O_3N$	Gefunden
N	6·85	6·94

Das *p*-Acetyloxy-μ-Methyl-*o*-Toluoxazol krystallisirt aus Ligroin in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 65°. In Alkohol ist es in der Kälte leicht, in Äther und Benzol momentan löslich. Ligroin nimmt es in der Kälte in mässiger, beim Kochen in grosser Menge auf, um es beim Erkalten wieder abzuscheiden. Eisessig und Chloroform lösen es leicht, Aceton und Chloroform momentan.

Selbstverständlich gewinnt man dieses Acetylderivat auch aus dem bei der Verseifung mit Schwefelsäure erhaltenen Anhydrokörper unter Vermittlung von Essigsäureanhydrid.

Die Ausbeute an Anhydrokörper ist nach dem Verfahren durch trockene Destillation des Triacetylderivates im Allgemeinen eine bessere als die bei der Verseifung mit Schwefelsäure. Bei dem letztgenannten Verfahren darf man nicht zu lange erhitzen, weil die Schwefelsäure zerstörend auf das Methyloxazol einwirkt.

Benzoylirung des Oxy-μ-Methyltoluoxazols.

5 *g* Oxy-Methyltoluoxazol wurden in 20 *cm*³ 10procentiger Natronlauge gelöst und 5 *g* Benzoylchlorid unter gutem Umschütteln in kleinen Portionen zugegeben. Das Benzoylderivat scheidet sich allmälig aus. Nach beendeter Einwirkung wird es abgesaugt, mit Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Ligroin umkrystallisirt. Es zeigt den Schmelzpunkt 108° bis 110°.

Eine Stickstoffbestimmung steht im Einklange mit der erwarteten Formel $C_9H_8O_2NCOC_6H_5$.

0·2717 *g* Substanz lieferten bei 731 *mm* Druck und 21·5° C. 13·2 *cm*³ N.

Digitized by Google

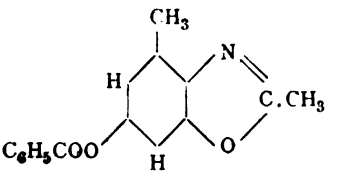
In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	5·26	5·35

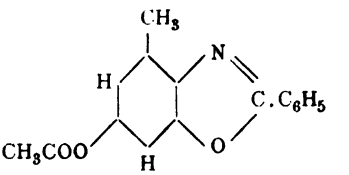
Das *p*-Benzoyloxy-μ-Methyltoluoxazol löst sich momentan in Äther, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Leicht wird es von Eisessig, ziemlich leicht von absolutem Alkohol aufgenommen. Petroläther löst in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und ist ein ausgezeichnetes Krystallisationsmittel.

Von kalter Sodalösung und Natronlauge wird die Verbindung nicht angegriffen, beim Erwärmen aber verseift.

Dieser Benzoësäureester des Oxy-μ-Methyltoluoxazols vom Schmelzpunkte 108—110° ist isomer mit dem Essigsäureester des Oxy-β-Phenyltoluoxazols vom Schmelzpunkte 113° bis 114°,



Schmelzpunkt 108—110°



Schmelzpunkt 113—114°

Oxy-Methyltoluoxazol und Diazobenzolchlorid.

2·5 *g* Toluoxazol wurden in 100 *cm*³ Wasser, welches 6 *g* NaOH enthielt, aufgelöst. Zu dieser gut gekühlten Lösung tropfte allmälig eine kalte Diazobenzolchloridlösung aus 1·42 *g* Anilin. Schon nach dem Zusatze des ersten Tropfens war eine intensive Orangefärbung eingetreten. Die Reactionsflüssigkeit entwickelte etwas Stickstoff und blieb bis zum anderen Tage stehen. Dann wurde von einer geringen Menge eines braunen, nicht näher untersuchten Niederschlages abfiltrirt und das Filtrat angesäuert. Der abgeschiedene braungelbe Niederschlag aber wurde abgesaugt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und der Analyse unterworfen.

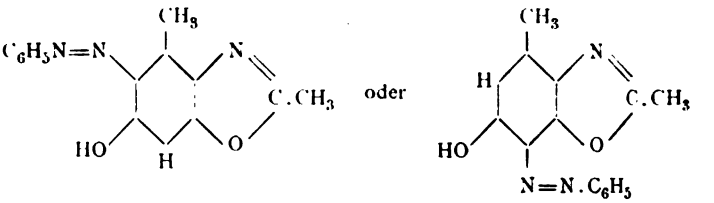
0·1373 *g* Substanz lieferten bei 726 *mm* Druck und 18° C. 19·2 *cm*³ N.

In 100 Theilen:

	Berechnet	Gefunden
N	15·77	15·54

Digitized by Google

Dem Phenylazo-*p*-Oxy-μ-Methyltoluoxazol kommt eine der beiden Constitutionsformeln zu:



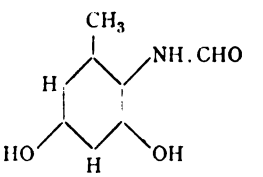
Aus verdünntem Alkohol (3 Theile auf 4 Theile mit Wasser verdünnt) erhält man Krystalle vom Schmelzpunkte 116—118°. Die Farbe derselben ist bereits viel dunkler als diejenige des früher beschriebenen Azokörpers der Phenylreihe. — Alkohol, Äther und Eisessig lösen den Azokörper leicht, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff momentan auf.

Die Farbenreaction mit concentrirter Schwefelsäure ist dieselbe wie beim früher beschriebenen Azokörper der Phenylreihe, er geht mit gelbrother Farbe in Lösung, welche beim Verdünnen mit Wasser mehr roth wird.

Während die Azoverbindung des Phenyl-Oxytoluoxazols einen grossen Überschuss an Natronlauge zur vollständigen Auflösung bedurfte, ist beim Methyl-Oxytoluoxazol-Azokörper viel weniger Lauge erforderlich. Das Natriumsalz desselben ist gegen Wasser viel beständiger als das der Phenylreihe.

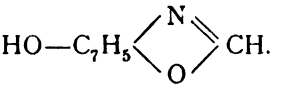
Salzsaures Amidoorcin und Ameisensäure.

Das Product der gemeinsamen Einwirkung von Ameisensäure und ameisensaurem Natron auf Amidoorcinchlorhydrat ist das Formylamidoorcin, welchem folgende Constitution zukommen muss:



Bei der trockenen Destillation verwandelt sich diese Verbindung quantitativ in den einfachsten Methenylkörper dieser Reihe

Digitized by Google



5 *g* salzsaures Amidoorcin wurden mit 3 *g* Natriumformiat und 5 *g* wasserfreier Ameisensäure 2—3 Stunden im Glycerinbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem Magma von Krystallen. Man versetzt mit dem zweifachen Volumen Wasser, saugt nach einiger Zeit ab, wäscht mit Wasser nach und krystallisirt den entstandenen Körper nach dem Trocknen aus Eisessig um. Der Eisessig färbt sich dabei stets dunkel, wahrscheinlich von geringer Zersetzung des Reactionsproductes. In der Schmelzpunktscapillaren beginnt der Körper bei 180° zu sintern, schmilzt bei 195—198° unter Rothfärbung und zersetzt sich mit lebhafter Gasentwicklung bei 208°.

Die Analyse stimmt auf Monoformylamidoorcin.

0·1484 *g* Substanz lieferten 0·3113 *g* CO_2 und 0·0693 *g* H_2O.
0·2317 *g* Substanz lieferten bei 722 *mm* Druck und 20° C. 17·8 cm^3 N.

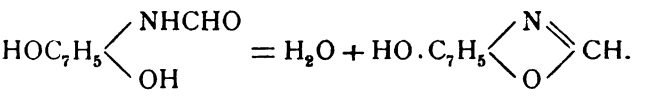
In 100 Theilen:

	Berechnet für $(HO)_2C_7H_5NH.CHO$	Gefunden
C	57·46	57·21
H	5·40	5·20
N	8·41	8·41

Das Monoformylamidoorcin ist in Alkohol leicht, in Äther, Benzol und Chloroform ziemlich schwer löslich. Eisessig nimmt in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und scheidet ihn beim Erkalten krystallisirt wieder ab. In warmem Wasser löst er sich leicht, in Petroläther aber weder in der Kälte, noch in der Wärme. Auch in Sodalösung und Natronlauge ist die Verbindung leicht löslich. Der Körper reducirt leicht Fehling'sche und ammoniakalische Silberlösung.

Die trockene Destillation des Formylamidoorcins geht alsbald unter lebhaftem Schäumen vor sich; zwischen 280—290° destillirt die Hauptmenge über und ist die Spaltung im Sinne folgender Gleichung eingetreten:

Digitized by Google



Das erstarrte Destillat wurde in Natronlauge gelöst und nach dem Filtriren mit Kohlensäure gesättigt. Es scheiden sich schöne weisse Nadeln ab, welche man nach dem Trocknen aus Benzol umkrystallisirt. — Die Analyse bestätigte den vermutheten Körper.

0·1373 *g* Substanz lieferten 0·3228 *g* CO_2 und 0·0592 *g* H_2O.

0·2024 *g* Substanz lieferten bei 737 *mm* Druck und 27° C. 17·8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

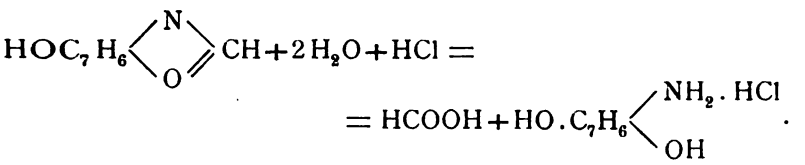
	Berechnet für $C_8H_7NO_2$	Gefunden
C	64·40	64·12
H	4·71	4·80
N	9·42	9·54

Das *p*-Oxytoluoxazol bildet farblose, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 162—163° (einige Grade vorher tritt Sinterung ein). Eisessig löst es momentan; auch Alkohol und Äther absorbiren die Verbindung bereits in der Kälte in beträchtlichem Maasse. Benzol nimmt in der Kälte eine mässige Menge, in der Hitze mehr auf und scheidet beim Erkalten Krystalle ab. Kaltes Ligroin löst den Körper schwer, heisses etwas leichter auf; ebenso sind die Verhältnisse beim Chloroform, nur ist hier die Aufnahmefähigkeit eine grössere.

Die reine Substanz löst sich farblos in Natronlauge, nicht aber in Soda.

Spaltung des Oxytoluoxazols mit concentrirter Salzsäure. 0·5 *g* wurden mit einem Überschusse von concentrirter Salzsäure kurze Zeit gekocht. Nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die sich leicht in Wasser lösen und in alkalischer Lösung die Farbreaction des Amidoorcins zeigen. Auch die Krystallform des Chlorhydrates stimmt mit der des salzsauren Amidoorcins. Somit verläuft die Spaltung nach folgender Gleichung:

Digitized by Google



Benzoylirung des Oxytoluoxazols.

Der soeben beschriebene Methenylkörper wurde in der üblichen Weise nach der Methode von Schotten-Baumann benzoylirt. Das so erhaltene Reactionsproduct wurde umkrystallisirt und analysirt.

0·2533 *g* Substanz lieferten bei 24° C. und 719 *mm* Druck 12·8 cm^3 N.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_8H_6NO_2.COC_6H_5$	Gefunden
N.....	5·55	5·52

Das Benzoyloxytoluoxazol ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig, Schwefelkohlenstoff und Chloroform leicht, zum Theil sehr leicht löslich. Ligroin eignet sich als Krystallisationsmittel, weil es in der Hitze mehr als in der Kälte auflöst. — In Soda und Kalilauge ist der Benzoësäureester unlöslich und schmilzt beim Erwärmen zu Öltropfen. Beim Verseifen mit alkoholischer Kalilauge tritt alsbald Dunkelfärbung ein, während sich der Geruch nach Ammoniak bemerkbar macht; es findet also Zersetzung statt.

Kuppelung des Oxytoluoxazols mit Diazobenzolchlorid.

3 *g* Oxytoluoxazol wurden in 50 cm^3 verdünnter Natronlauge, die 6 *g* NaOH enthielt, gelöst und die Lösung mit einer Kältemischung gut abgekühlt. Zu ihr liess ich eine Diazolösung, die aus 1·86 *g* Anilin bereitet war, allmälig zutropfen. Die Kuppelung zeigte sich durch eine intensive Färbung an. Zugleich aber findet eine lebhaftere Stickstoffentwicklung statt als bei den analogen früher beschriebenen Reactionen. Am anderen Tage wurde von circa 1 *g* unlöslichem Producte, das noch nicht näher untersucht ist, abfiltrirt und die intensiv

Digitized by Google

gefärbte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Es scheidet sich eine dunkelrothe schmierige Masse ab, welche bald fest wird. Sie wird abgesaugt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse:

0·0931 *g* Substanz lieferten bei 737 *mm* Druck und 22·5° C. 14·2 cm^3.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{14}H_{11}N_3O_2$	Gefunden
N	16·46	16·83

Das Benzolazo-Oxytoluoxazol bildet intensiv purpurroth gefärbte, lange Blättchen vom Schmelzpunkte 186°. Benzol und Chloroform nehmen den Azokörper schon in der Kälte momentan, Petroläther in der Wärme nur in geringer Menge auf. Alkohol und Aceton lösen in der Kälte wenig, in der Hitze mehr auf und können als Krystallisationsmittel benützt werden. Die Löslichkeit in kaltem Eisessig ist beträchtlich; Äther löst in der Kälte eine mässige Menge, beim Erhitzen mehr. Concentrirte Schwefelsäure löst diesen Azokörper mit gelbbrother Farbe, die beim Verdünnen mehr roth wird, also unter denselben Erscheinungen, wie die früher beschriebenen Azokörper. In wässeriger Natronlauge ist diese Azoverbindung viel leichter löslich, als die in μ-Stellung phenylirten und methylirten Derivate.

Erweiterungen der Arbeit sind theils im Gange, theils beabsichtigt.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden **vier** gesonderten **Abtheilungen,** welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

132

SITZUNGSBERICHTE

DER KAISERLICHEN

AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. VIII. BIS X. HEFT.

JAHRGANG 1898. — OCTOBER BIS DECEMBER.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

WIEN, 1898.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI

IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

Digitized by Google

INHALT

des 8. bis 10. Heftes October bis December 1898 des CVII. Bandes, Abtheilung II. b. der Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe.

Seite

Gesammtsitzung vom 11. October 1898 569

XX. Sitzung vom 13. October 1898: Übersicht 570

Kohn L., Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde. (Vorläufige Mittheilung) 572

XXI. Sitzung vom 20. October 1890: Übersicht 577

Franke A., Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol 578

Rosauer O., Über die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols 590

Kietaibl C., Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther 604

Chiari K., Über das γ-Amino-α-β-Propylenglykol 625

Fanto R., Über *o*-Phenylbenzaldehyd 638

Hamburg A. M., Über einige neue Derivate der Gallussäure . . . 647

XXII. Sitzung vom 3. November 1898: Übersicht 665

Kolda E., Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal 667

Friedlaender P., Über *o*-substituirte Alkylaniline 685

XXIII. Sitzung vom 10. November 1898: Übersicht 705

XXIV. Sitzung vom 17. November 1898: Übersicht 707

Kietreiber F., Über die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure (ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction) 709

Heidrich K., Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin 720

Meyer H., Die Isomeren des Cantharidins. (II. Mittheilung) . . . 737

Herzig J., Über Brasilin und Hämatoxylin. (IV. Abhandlung) . . 757

Blau F., Über neue organische Metallverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalliake. (I. Mittheilung) 767

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. VIII. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

APR 16 1900

GESAMMTSITZUNG VOM 11. OCTOBER 1898.

Die kaiserliche Akademie vereinigte sich Dienstag den 11. October 1898 zu einer besonderen Gesammtsitzung, um ihrer tiefen Trauer über das unter so entsetzlichen Umständen erfolgte Hinscheiden Ihrer Majestät der

KAISERIN ELISABETH

Ausdruck zu geben.

Der Präsident, Professor E. Suess, erinnerte, wie weder Ihre Krone die durchlauchtige Frau vor dem grauenhaften Verbrechen zu schützen vermochte, noch Ihre persönliche Anmuth, noch Ihre Barmherzigkeit, noch Ihre hohe Bildung, noch, was auch dem rohesten Menschen heilig und unantastbar ist, der nie gestillte Schmerz eines trauernden Mutterherzens. Kaum gebe es unter den Millionen im ganzen Reiche eine Familie, welche so schwer vom Schicksal betroffen wurde, wie das Kaiserhaus. Seine Majestät den Kaiser umgibt die tiefe Theilnahme Seiner Völker und der ganzen Welt.

Nach dieser Ansprache, welche die Mitglieder der kaiserlichen Akademie stehend angehört hatten, wurde die Sitzung geschlossen. Die Versammlung trennte sich in tiefer Bewegung.

Digitized by Google

XX. SITZUNG VOM 13. OCTOBER 1898.

Erschienen: Sitzungsberichte, Bd. 107, Abth. II. a, Heft III (März 1898), Heft IV—V (April—Mai 1898); Abth. II. b, Heft IV—VI (April—Juni 1898); Abth. III, Heft I—VII (Jänner—Juli 1898). — Monatshefte für Chemie, Bd. 19, Heft VI (Juni 1898); Heft VII—VIII (Juli—August 1898).

Der Vorsitzende, Präsident Prof. E. Suess, begrüsst die Classe bei Wiederaufnahme der akademischen Sitzungen und gedenkt des Verlustes, welchen die kaiserliche Akademie durch das am 31. August l. J. erfolgte Ableben ihres wirklichen Mitgliedes, Herrn Hofrath und emerit. Universitäts-Professor Dr. Robert Zimmermann in Wien erlitten hat.

Die anwesenden Mitglieder geben ihrem Beileide über diesen Verlust durch Erheben von den Sitzen Ausdruck.

Über Einladung des Vorsitzenden übernimmt das w. M. Herr Prof. Franz Exner die Functionen des Secretärs für die heutige Sitzung.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar Herr Prof. Dr. Friedrich Becke in Wien für die Wahl zum wirklichen Mitgliede, Prof. Dr. Gottlieb Haberlandt in Graz und Prof. Dr. Emil Zuckerkandl in Wien für die Wahl zu inländischen correspondirenden Mitgliedern dieser Classe.

Das c. M. Herr Custos Emil v. Marenzeller in Wien dankt für die ihm zur Vornahme von vergleichenden Studien der Korallen in Paris, Berlin und Stuttgart bewilligte Reisesubvention.

Herr Custos Ernst Kittl in Wien dankt für die ihm bewilligte Subvention zur Fortsetzung seiner Studien der Trias-Bildungen Bosniens.

Digitized by Google

Herr Heinrich Friese in Innsbruck dankt für die ihm zur Drucklegung seines Werkes: »Die Bienen Europas« bewilligte Subvention und legt die betreffenden Pflichtexemplare dieses Werkes vor.

Herr Prof. Dr. Alois Walter, d. Z. in Göttingen, dankt gleichfalls für die ihm zur Herausgabe seines Werkes: »Theorie der atmosphärischen Strahlenbrechung« gewährte Subvention unter Vorlage der Pflichtexemplare dieses Werkes.

Das w. M. Herr Hofrath L. Boltzmann übersendet folgende zwei Abhandlungen:

1. »Theoretische Untersuchungen über elastische Körper. Ebene Wellen mit Querschwingungen«, von Prof. Dr. Paul Glan in Berlin.
2. »Entwurf einer allgemeinen Theorie der Energieübertragung«, von Dr. Gustav Mie in Karlsruhe.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Botanische Beobachtungen auf Java«, II. Abhandlung: »Über das Ausfliessen des Saftes aus Stammstücken von Lianen«.

Ferner ist eine Abhandlung eingelangt von Herrn Georg Nakovics in Kispest (bei Budapest) unter dem Titel: »Das gelöste Problem der allgemeinen algebraischen Auflösung einer Gleichung beliebigen Grades«.

Versiegelte Schreiben behufs Wahrung der Priorität sind eingelangt, und zwar von Herrn J. Gotsbacher in Wien mit der Aufschrift: »Erklärung der Herstellung einer selbstthätigen Maschine« (mit Skizze) und von Herrn Julius A. Reich in Wien mit der Aufschrift: »Beschreibung eines neuen Verfahrens zur Darstellung von Wasserstoff«.

Das w. M. Herr Hofrath Adolf Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Leopold Kohn: »Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde (Vorläufige Mittheilung)«.

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Lang legt eine Mittheilung vor: »Über transversale Töne von Kautschukfäden«.

Digitized by Google

Einwirkung von Cyankalium auf aliphatische Aldehyde.

(Vorläufige Mittheilung)

von

Dr. **Leopold Kohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Von theoretischen Erwägungen ausgehend, deren Veröffentlichung einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleibt, habe ich das Studium der Einwirkung des Cyankaliums auf aliphatische Aldehyde, Versuche, mit denen sich schon vor zwei Jahrzehnten Zincke,[1] sowie E. Fischer,[2] allerdings ohne positiven Erfolg beschäftigt haben, wieder aufgenommen. Obschon nun meine diesbezüglichen Untersuchungen noch keineswegs abgeschlossen sind, möchte ich mir doch erlauben, von einigen Resultaten derselben vorläufige Mittheilung zu machen, zumal die vollständige Durcharbeitung des Gebietes noch geraume Zeit in Anspruch nehmen wird.

Das Cyankalium hat sich als ein Condensationsmittel erwiesen, das kräftig und glatt aldolisirend wirkt. Von der Natur der entstandenen Aldole hängt es dann ab, ob und wie das Cyankalium weiter einwirkt.

So entstehen aus Propionaldehyd und aus dem Valeral glatt die entsprechenden Aldole.

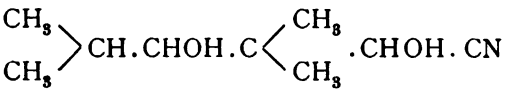
Das aus Acetaldehyd entstehende Acetaldol wandelt sich unter dem Einflusse des Cyankaliums in ein höheres Condensationsproduct um, das ich noch nicht untersucht habe.

[1] Annalen, 216, 316.

[2] Ebenda, 211, 214.

Digitized by Google

Von besonderem Interesse erschien mir aus verschiedenen Gründen die Einwirkung des Cyankaliums auf den Isobutyraldehyd. In der That führt dieselbe unter gewissen Umständen zu einer recht merkwürdigen Reaction: Lässt man nämlich auf Isobutyraldehyd eine concentrirte wässerige Cyankaliumlösung einwirken, so erstarrt unter lebhafter Erwärmung das Flüssigkeitsgemisch — und zwar nachdem kurz vorher die Schichtung verschwunden ist — zu einem compacten Krystallbrei. Das Reactionsproduct hat sich als das Cyanhydrin des Isobutyraldols

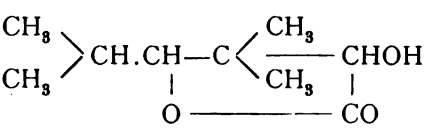


erwiesen.

Mit der Aufklärung des Chemismus dieses eigenthümlichen Reactionsverlaufes, bei dem das Cyankalium, ohne dass ein Säurezusatz stattfände, wie nascirende Blausäure wirkt, bin ich noch beschäftigt; doch haben mir quantitative Versuche schon ergeben, dass sich die Reaction zwischen 3 Molekülen Aldehyd und 1 Molekül Cyankalium abspielt und neben der Bildung des Cyanhydrins die Entstehung eines Moleküles Isobuttersäure veranlasst.

Das Isobutyraldolcyanhydrin — mit dem der erste Repräsentant eines Aldolcyanhydrins dargestellt ist — bildet messbare, tafelförmige, farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 140°. Unlöslich in Wasser und Äther, löslich in heissem Alkohol, daraus gut umkrystallisirbar.

Wiewohl sonst Oxynitrile glatt acetylirbar sind (vergl. Colson, Henry), ist es mir noch nicht gelungen, das Diacetat des Cyanhydrins in reiner Form zu erhalten, da das Nitril gegen Säuren sehr empfindlich ist. Es wird durch dieselben überaus leicht verseift unter Bildung eines Oxylactones von der Formel

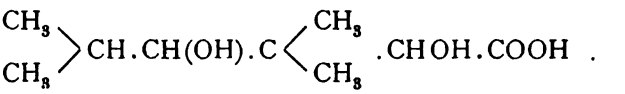


(3, 3, 5-Trimethyl-Hexan-2-Ol-Olid).

Digitized by Google

Eminent krystallisationsfähiger Körper, nicht unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, daraus in centimeterlangen Spiessen vom Schmelzpunkt 92°5.

Beim Aufspalten mit Hydraten gibt das Lacton Salze der α, γ-Dioxysäure:



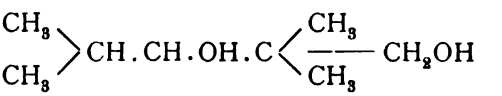
3, 3, 5-Trimethyl-Hexan-2, 4-Diolsäure.

Natrium, Baryum, Calcium und Silbersalz wurden dargestellt.

Die freie Dioxysäure selbst ist nicht fassbar, sondern geht, aus den Salzen freigemacht, sogleich in das Lacton über.

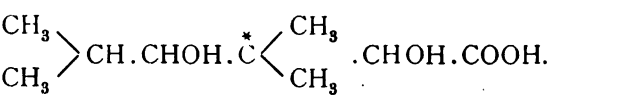
Das Acetylderivat des Oxylactons bildet messbare Nadeln vom Schmelzpunkt 59°.

Mit Kali lässt sich das Nitril nicht glatt verseifen; es erleidet vielmehr einen Zerfall, bei dem sich unter Abspaltung von Blausäure, wie es scheint in glatter Reaction, Isobuttersäure und Oktoglykol



(monokline Tafeln vom Schmelzpunkt 51·5°) bilden.

Das Oxylacton oder die Dioxysäure ist ein Repräsentant jener Gattung von Oxysäuren, die nach den neuen Untersuchungen von Erlenmeyer jun.,[1] analog der von Fittig[2] beobachteten Umlagerung der Δ-β-γ, α-Oxysäuren beim Erwärmen mit verdünnten Säuren in γ-Ketosäuren übergehen sollen. Wie vorauszusehen, erleidet mein Oxylacton diese Umwandlung nicht, da sicherlich eine Vorbedingung für dieselbe das Vorhandensein eines Wasserstoffes an dem zwischen den beiden Hydroxylgruppen stehenden Kohlenstoff (*) ist, eine Bedingung, die hier nicht erfüllt ist:



[1] Ber. 29, 2587; 31, 2230.

[2] Ber. 29, 2580.

Digitized by Google

Gegen Oxydationsmittel verhält sich das Lacton recht verschiedenartig. Eine für seine Constitution bezeichnende oxydative Spaltung erleidet es durch Permanganat unter gewissen Bedingungen. Es bildet sich neben Isobuttersäure eine Ketosäure, die mit Wahrscheinlichkeit als Isobutyrylameisensäure anzusprechen ist. Schmelzpunkt des Hydrazons 137°, des Oxims 102°.

Danach scheint die Oxydation so zu verlaufen:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CHOH.C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}\,CHOH.COOH+2O=2H_2O+$$

$$+\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CO.C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}.CO.COOH+$$

$$+OH.H=$$

$$=\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.CO.OH+CH\!\begin{matrix}\diagup CH_3\\ \diagdown CH_3\end{matrix}\!\!-\!\!-.CO.COOH.$$

Ich bin aber auch bemüht, die Reaction so zu leiten, dass sie bei der Diketosäure, eventuell schon beim Ketolacton

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH.\underset{\underset{O}{|}}{CH}-C\!<\!\frac{CH_3}{CH_3}\,\underset{\underset{CO}{|}}{CO}$$

stehen bleibt. Dieses Lacton wäre ein Repräsentant der von Claisen und Wislicenus aufgefundenen, von Erlenmeyer jun. näher untersuchten interessanten α-Oxolactone.

Über alle diese Versuche soll nach Abschluss ausführlichere Mittheilung gemacht werden.

So interessant es wäre, andere Aldolcyanhydrine darzustellen und die Umwandlungsproducte derselben kennen zu lernen, so ist mir eine Übertragung der im Vorstehenden skizzirten Reaction auf andere Aldehyde noch nicht gelungen. Es scheint hier wieder die Constitution des Isobutyraldehydes,

Digitized by Google

die ihn so manche abweichende Reaction eingehen lässt, eine Rolle zu spielen. Doch werden die Versuche zur Gewinnung analoger Körper fortgesetzt.

Ich habe natürlich auch nicht versäumt, die aldolisirende Wirkung des Cyankaliums bei dem Formaldehyd zu prüfen und glaube zu nicht uninteressanten Resultaten gelangt zu sein. Über die diesbezüglichen Versuche hoffe ich bald berichten zu können.

Die vorstehenden Zeilen verfolgen besonders den Zweck, mir das Recht der ungestörten Weiterarbeit auf dem angedeuteten Gebiete zu sichern.

Digitized by Google

XXI. SITZUNG VOM 20. OCTOBER 1898

Der Vorsitzende, Präsident Prof. Ed. Suess, begrüsst das neueingetretene w. M. Herrn Prof. F. Becke und ersucht denselben, die Functionen des Secretärs für die heutige Sitzung zu übernehmen.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht fünf im I. chemischen Universitäts-Laboratorium ausgeführte Arbeiten, und zwar:

1. »Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther«, von C. Kietaibl.
2. »Über die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols«, von O. Rosauer.
3. »Über das γ-Amino-α-β-Propylenglycol«, von C. Chiari.
4. »Über den *o*-Phenyl-Benzaldehyd«, von R. Fanto.
5. »Über einige neue Derivate der Gallussäure«, von A. Hamburg.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Dr. Adolf Franke: »Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol«.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Hydrazinhydrat auf das Isobutyraldol

von

Dr. **Adolf Franke.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Prof. Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Vor einiger Zeit haben wir — Brauchbar und ich — das Aldol aus Isobutyraldehyd dargestellt[1] und gezeigt, dass ihm die Constitution eines 2, 2, 4-Trimethylpentan-1-Al-3-Ol

$$CH_3.\underset{\cdot}{C}H.CHOH.\underset{\cdot\,\cdot}{C}.CHO$$
$$\qquad\quad CH_3 \qquad\quad (CH_3)_2$$

zukommt.

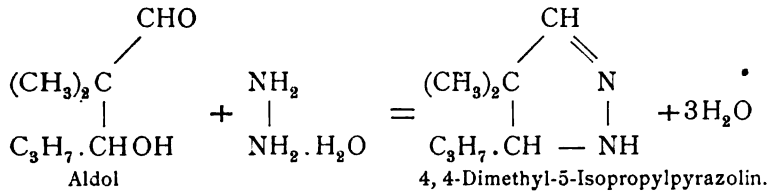
Es war dies ausser dem schon lange bekannten Aldol aus Acetaldehyd der erste Vertreter der β-Oxyaldehyde. Seither sind im hiesigen Laboratorium noch einige homologe Aldole dargestellt worden.[2] Es ist naheliegend, in diesen Körpern im Hinblick auf ihre Verwandtschaft mit anderen 1,3-Verbindungen, den 1, 3-Diketonen, 1, 3-Ketonsäureestern etc., die Repräsentanten einer sehr reactiven Körperclasse zu sehen. Sie sollten demnach zu mancherlei Condensationen befähigt sein, namentlich dann, wenn man sowohl die Aldehyd-, als auch die in β-Stellung befindliche alkoholische Hydroxylgruppe zur Reaction bringen kann. Dazu schien das kräftig reagirende Hydrazin

[1] Monatshefte für Chemie, XVII, 643 f., 672 f.

[2] Ebenda, XVIII, XIX

Digitized by Google

besonders geeignet, welches, wie die umfassenden und schönen Arbeiten von Curtius und seinen Schülern zeigen, mit den obgenannten Verbindungen unter Ringschliessung zusammentritt, und ich folgte daher gern einer Anregung des Herrn Hofrathes Lieben, zunächst auf Isobutyraldol Hydrazin einwirken zu lassen, um im Sinne der Gleichung



Aldol

4, 4-Dimethyl-5-Isopropylpyrazolin.

ein Pyrazolinderivat zu erhalten.

Reines Isobutyraldol (dargestellt aus acetonfreiem Isobutyraldehyd und concentrirter Pottaschelösung)[1] wurde mit der berechneten Menge (1 Mol. Hydrazinhydrat auf 1 Mol. Aldol) wässeriger 50procentiger Hydrazinhydratlösung zusammengebracht. Dabei war weder Temperaturerhöhung, noch irgend welche andere Veränderung bemerkbar. Auch als ich die beiden Flüssigkeiten drei Wochen lang bei gewöhnlicher Temperatur zusammen stehen liess, trat keine Reaction ein; die Hydrazinhydratlösung — ich überzeugte mich davon durch Titration — war vollständig unverändert geblieben. Ich erhitzte daher äquivalente Mengen Aldol und Hydrazinhydratlösung mehrere Stunden lang auf eine Temperatur von circa 60°. Das Aldol färbte sich alsbald gelb und es trat ein intensiver, etwas an Hydrazin erinnernder Geruch auf. Das gelbe Öl wurde nach dem Erkalten von der wässerigen Schicht durch Ausschütteln mit Äther getrennt, die ätherische Lösung mit geschmolzener Pottasche[2] getrocknet und destillirt. Nach Entfernung des Äthers ging der grösste Theil von 163—165° über und nur sehr wenig bei höherer Temperatur. Es gelang durch wiederholte Destillation eine Fraction um 230° zu gewinnen, ein dickes,

---

[1] Brauchbar, Monatshefte für Chemie, XVII, 643 f.

[2] Chlorcalcium eignet sich nicht zum Trocknen des Öles, weil es damit eine Verbindung einzugehen scheint.

Digitized by Google

gelb gefärbtes, widerlich riechendes Öl, dessen nähere Untersuchung aber wegen der allzugeringen Menge nicht möglich war.

Die Fraction 163—165° stellt eine schwachgelbe, durchdringend riechende, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit dar, die auch beim Abkühlen auf —20° nicht fest wird.

Elementaranalyse:

I. 0·1609 *g* Substanz gaben 0·1696 *g* H_2O und 0·4002 *g* CO_2.
II. 0·1688 *g* Substanz gaben 0·1748 *g* H_2O und 0·4189 *g* CO_2.
III. 0·1697 *g* Substanz gaben 32·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 19° und 739 *mm* Luftdruck.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{16}N_2$
	I	II	III	
C	67·83	67·67	—	68·57
H	11·71	11·50	—	11·43
N	—	—	21·3	20·00

Die Substanz bietet bei der Elementaranalyse erhebliche Schwierigkeiten, da sie sich, im Luftstrom erhitzt, momentan zersetzt, so dass es im Verbrennungsrohr leicht zu kleinen Explosionen kommen kann. Dieser Umstand, oder vielleicht eine hartnäckig anhaftende, stickstoffreiche Verunreinigung konnten die Ursache der nicht genau stimmenden Resultate sein. Ich dachte zunächst an eine Verunreinigung mit Hydrazinhydrat und erhitzte daher die Fraction 163—165° nochmals mit etwas Aldol. Das so erhaltene Product lieferte aber nach sorgfältiger Destillation im Vacuum, wobei es unter 14 *mm* Druck bei 63° überging, wieder dieselben, auf die Formel nicht genau stimmenden Resultate. Wohl aber ist es mir im späteren Verlauf der Untersuchung gelungen, durch äusserst vorsichtiges und langsames Verbrennen einer sorgfältig gereinigten Substanzmenge richtige Zahlen zu erhalten.

I. 0·2365 *g* Substanz gaben 0·2449 *g* H_2O und 0·5956 *g* CO_2.
II. 0·1660 *g* Substanz gaben 30·5 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 18° und 752 *mm* Luftdruck.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}N_2$
	I	II	
C.....	68·68	—	68·57
H.....	11·55	—	11·43
N.....	—	20·51	20·00

Aus diesen Analysenresultaten ist ersichtlich, dass der Körper aus einem Molekül Hydrazinhydrat und einem Molekül Aldol durch Wasserabspaltung entstanden ist:

$$C_8H_{16}O_2 + NH_2.NH_2.H_2O = C_8H_{16}N_2 + 3H_2O;$$

er konnte also das erwartete Pyrazolinderivat sein. Dafür sprachen auch einige, später näher zu besprechende Reactionen.

So gibt der Körper ein Chlorhydrat und ein Silbersalz, auch färbt er noch in verdünnter salzsaurer Lösung Holzstoff intensiv gelb, eine Reaction, die Wirsing[1] als charakteristisch für die Pyrazolinderivate angibt. Anderseits gab aber die Substanz nicht die Knorr'sche Pyrazolinreaction und auch der Siedepunkt schien im Vergleiche mit den bekannten Pyrazolinderivaten — das Pyrazolin selbst z. B. siedet bei 144° — etwas niedrig. Es war also auch an einen anderen Reactionsverlauf zu denken, vor Allem in Hinblick auf den leichten Zerfall[2] des Isobutyraldols in Aldehyd an die Möglichkeit, dass so entstandener Isobutyraldehyd mit dem Hydrazinhydrat unter Bildung des Isobutyraldazins reagirt habe:

$$2(CH_3)_2 : CH.CHO + NH_2.NH_2.H_2O =$$

$$= \begin{matrix} (CH_3)_2 : CH.CH = N \\ \quad\quad\quad\

so sollte sie gegen Säuren beständig sein, während Aldazine durch Säuren glatt in Aldehyd und Hydrazin gespalten werden.[1]

Verhalten des Körpers $C_8H_{16}N_2$ gegen Salzsäure.

8·50 *g* bei 165° destillirten Productes wurden in verdünnter Salzsäure gelöst und am Rückflusskühler gekocht. Alsbald schied sich ein gelb gefärbtes Öl ab, welches deutlich den Geruch des Isobutyraldehydes zeigte. Nach Abdestilliren dieses auch durch den Siedepunkt als Isobutyraldehyd erkannten Öles und nachherigem Eindampfen hinterblieben 8·2 *g* einer gelb gefärbten Krystallmasse, welche mit Alkohol-Ligroin gewaschen, 5·4 *g* rein weisses Hydrazinbichlorhydrat gab (gemäss der Gleichung

$$C_8H_{16}N_2 + 2H_2O + 2HCl = 2C_4H_8O — N_2H_4 . 2HCl$$

berechnen sich 6·3 *g* $NH_2 . NH_2 . 2HCl$). Dasselbe wurde sowohl durch den Schmelzpunkt — es schmilzt gegen 200° unter Salzsäureentwicklung — als auch durch sein schwerlösliches Sulfat identificirt.

Dieses Verhalten beim Erhitzen mit Salzsäure spricht für die Constitution eines Isobutyraldazins, welches nach der Gleichung

$$\begin{matrix} (CH_3)_2 = CH—CH = N \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \\ (CH_3)_2 = CH—CH = N \end{matrix} + 2H_2O + 2HCl =$$

$$= 2(CH_3)_2 . CH . CHO + NH_2 . NH_2 . 2HCl$$

zerfallen konnte.

Beweisend für diese Auffassung scheint mir das Verhalten bei der Reduction zu sein. Dabei war im ersten Falle ein Pyrazolidin, im zweiten Falle Isobutylamin, eventuell als Zwischenproduct das symmetrische Diisobutylhydrazin zu erwarten.

Reduction des Körpers $C_8H_{16}N_2$.

5·7 *g* der bei 165° destillirten Substanz wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kolben in Alkohol gelöst und

[1] Curtius und Jay, Journal für prakt. Chemie, 39, 44.

Digitized by Google

nach und nach 17 *g* metallisches Natrium zuerst in der Kälte, dann, als die Wasserstoffentwicklung nachgelassen hatte, unter Erwärmen zugesetzt. Nach Beendigung der Reaction wurde der ganze Kolbeninhalt der Destillation unterworfen und dabei zwei Fractionen (60—100° und 100—190°) aufgefangen. Der Rückstand, im Wesentlichen wasserhältiges Natriumhydroxyd, gab an Äther nichts mehr ab.

Die Fraction 60—100°, welche zum grössten Theil aus Alkohol bestand, zeigte stark alkalische Reaction und intensiven Amingeruch. Sie wurde mit Salzsäure neutralisirt und eingedampft, wobei ein deutlich krystallisirter Rückstand blieb.

0·3292 *g* des zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben in Wasser gelöst und nach Zusatz von etwas Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·4260 *g* AgCl (i. e. 0·10534 *g* Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9.NH_2.HCl$
Cl	32·00	32·35

Da aber der Schmelzpunkt nicht mit dem des Isobutylaminchlorhydrates übereinstimmte, wurde das getrocknete Salz zur weiteren Reinigung mit gebranntem Kalk verrieben und die durch Erhitzen gewonnene Base, ein wasserhelles, betäubend nach Ammoniak riechendes Öl, wieder destillirt. Der allergrösste Theil ging beim Siedepunkt des Isobutylamins über (66°), und diese Fraction lieferte nach dem Absättigen mit Salzsäure beim Eindampfen ein prächtig krystallisirtes Chlorhydrat, welches den Schmelzpunkt des salzsauren Isobutylamins (160°) zeigte und — wie aus der folgenden Analyse hervorgeht — die auf dieses Salz berechnete Chlormenge enthielt.

0·4000 *g* Substanz gaben, wie oben behandelt, 0·5212 *g* AgCl (i. e. 0·1288 *g* Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_9.NH_2$
Cl	32·22	32·35

Digitized by Google

Auch die Fraction 100—190° wurde nach Salzsäurezusatz eingedampft und aus dem rückgebliebenen salzsaurem Salze die Basen in Freiheit gesetzt. Bei der Destillation derselben ging der bei weitem grösste Theil von 170—175° als ein wasserhelles, stark alkalisch reagirendes Öl von intensivem Amingeruch über. Dieses wurde mit Salzsäure neutralisirt und abgedunstet. Das so erhaltene rein weisse und schön krystallisirte Salz schmilzt bei 175° unter Zersetzung. Seine wässerige Lösung reagirt vollständig neutral — ein Zeichen, dass es vom weiter unten noch näher zu besprechenden Chlorhydrate des Ausgangsproductes, dessen wässerige Lösung stark sauer reagirt, frei ist.

Bei der, wie oben beschrieben, ausgeführten Chlorbestimmung gaben:

0·1067 *g* trockenen Salzes.. 0·1383 *g* AgCl (i. e. 0·0342 *g* Cl)

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{20}N_2.2HCl$
Cl	32·05	32·64

Die aus dem Chlorhydrat in Freiheit gesetzte Base reducirt rasch ammoniakalische Silberlösung und gibt deutlich Carbylaminreaction.

Als Hauptproduct ist demnach bei der Reduction Isobutylamin und in geringerer Menge die Base $C_8H_{20}N_2$ entstanden, was mit der Constitution eines Aldazins im besten Einklange steht und die Pyrazolinformel ausschliesst:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2:CH.CH=N \\ | \\ (CH_3)_2:CH.CH=N\end{matrix} \quad +4H = \quad \begin{matrix}(CH_3)_2:CH.CH_2-NH \\ \\ (CH_3)_2:CH.CH_2-NH\end{matrix}$$

Aldazin — Diisobutylhydrazin

$$\begin{matrix}(CH_3)_2:CH.CH_2.NH \\ | \\ (CH_3)_2\cdot CH.CH_2.NH\end{matrix} \quad +2H = 2(CH_3)_2:CH.CH_2.NH_2.$$

Isobutylamin

Digitized by Google

Ich habe versucht, das Zwischenproduct, welches als erster Vertreter der symmetrischen, fetten Hydrazine einiges Interesse verdiente, in grösserer Menge darzustellen, und zwar einer Angabe von Curtius[1] folgend, welcher aus Benzalazin durch Reduction mit Natriumamalgam das symmetrische Dibenzylhydrazin erhalten hat. Es zeigte sich aber, dass Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung des Isobutyraldazins auch bei Anwendung eines grossen Überschusses nicht einwirkt. Ich erhielt vielmehr bei diesem Versuche das Ausgangsproduct zum allergrössten Theil unverändert — wovon ich mich durch die Analyse überzeugte — zurück, zugleich ein Beweis dafür, dass das Isobutyraldazin gegen Alkalien äusserst beständig ist.

Nach dem bisher Gesagten stellt das Product, welches aus Hydrazinhydrat und Isobutyraldol unter den angeführten Bedingungen entsteht, seiner Constitution nach ein Analogon der von Curtius und seinen Schülern entdeckten Aldazine dar.

Ein Versuch, bei dem ich durch Einwirkung wasserfreien Hydrazinhydrates auf das Aldol unter Vermeidung jeglicher Erwärmung den Zerfall des letzteren zu verhindern suchte, lieferte wieder als Hauptproduct das Aldazin des Isobutyraldehydes, so dass es den Anschein hat, dass das Aldol mit Hydrazinhydrat nur unter Zersetzung des ersteren in Isobutyraldehyd reagirt. Dies ist einerseits recht auffällig, da ja das Aldol glatt und ohne Zerfall mit Hydroxylamin, Essigsäureanhydrid etc., die entsprechenden Verbindungen liefert, anderseits steht es damit im Einklang, dass das Aldol so leicht — allerdings erst beim Erwärmen — sich in den Aldehyd spaltet.

Das statt des erwarteten Pyrazolinderivates erhaltene Aldazin suchte ich auf einfachere Weise, nämlich aus dem Aldehyd selbst, theils zur Bestätigung der Constitution, theils um diesen ersten Vertreter der fetten Aldazine etwas näher kennen zu lernen, zu erhalten.

Darstellung des Isobutyraldazins aus Isobutyraldehyd.

Zu 40 *g* reinen, acetonfreien Isobutyraldehydes liess ich unter Kühlung 20 cm^3 Hydrazinhydratlösung (1 $cm^3 = 0{\cdot}33\ g$

[1] Journal für prakt. Chemie, 39, 47.

Digitized by Google

$NH_2.NH_2$) zufliessen, wobei unter lebhafter Wärmeentwicklung Reaction eintrat. Der Aldehydgeruch verschwand, und es war bald der charakteristische Geruch des Isobutyraldazins bemerkbar. Durch Ausschütteln mit Äther erhielt ich 32 *g* (berechnet 33 *g*) eines leicht beweglichen Öles, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen Isobutyraldazin identisch erwies.

Chlorhydrat des Isobutyraldazins.

Versetzt man die ätherische Lösung des Aldazins mit alkoholischer Salzsäure, so bildet sich unter lebhafter Wärmeentwicklung ein Chlorhydrat, welches beim Abkühlen in schönen Krystallen ausfällt. Ich habe zur weiteren Identitätsbestimmung das Chlorhydrat des aus dem Aldol gewonnenen Aldazins (I) und des aus dem Aldehyd gewonnenen Aldazins (II) nebeneinander untersucht.

Bei der Chlorbestimmung gaben:

I. 0·2081 *g* in Wasser gelöst und nach Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat gefällt, 0·1710 *g* AgCl (i. e. 0·042287 *g* Cl).

II. 0·2258 *g* gaben in gleicher Weise behandelt, 0·1862 *g* AgCl (i. e. 0·046045 *g* Cl).

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet auf das Monochlorhydrat ($C_8H_{16}N_2.HCl$)
	I	II	
Cl	20·32	20·39	20·05

Der Schmelzpunkt der beiden Chlorhydrate liegt — an einem Thermometer zu gleicher Zeit bestimmt — bei 149° (corr.), so dass an der Identität der beiden, somit auch der beiden Aldazine, nicht zu zweifeln ist.

Das Monochlorhydrat des Isobutyraldazins löst sich leicht in Wasser und heissem Alkohol, schwerer in kaltem; in Äther ist es unlöslich. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und entwickelt beim Kochen deutlichen Kamphergeruch. Im trockenen Zustand lässt es sich beliebig lang, auch in unverschlossenen Gefässen aufbewahren.

Digitized by Google

Chloroplatinat.

Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrates unter Kühlung mit Platinchloridlösung, so fällt ein schwefelgelber, flockiger Niederschlag aus, der das Platindoppelsalz des salzsauren Isobutyraldazins vorstellt; es schmilzt bei 146° unter Zersetzung.

0·2542 *g* zur Gewichtsconstanz getrockneten Salzes gaben beim Erhitzen 0·0696 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $2[C_8H_{16}N_2.HCl].PtCl$
Pt	27·4	28·22

Bei etwas höherer Temperatur entstehen leicht platinreichere Niederschläge, die jedenfalls ihre Entstehung der stark reducirenden Wirkung des Aldazins verdanken.

Silbersalz.

Mit Silbernitratlösung gibt das freie Aldazin einen weissen, deutlich krystallinischen Niederschlag, der in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist. In warmem Wasser löst er sich leicht, so dass er daraus bei einiger Vorsicht ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann. Nach Zusatz von Ammoniak tritt aber sofort Reduction unter Spiegelbildung ein.

Bei der Silberbestimmung lieferten 0·1679 *g* im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrockneter Substanz 0·0569 *g* Silber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{16}N_2.AgNO_3$
Ag	33·9	34·8

Es scheint demnach der Niederschlag eine Silbernitratdoppelverbindung des Isobutyraldazins zu sein. Beim raschen Erhitzen zerfällt er explosionsartig.

Digitized by Google

Bromaddition.

Brom wird von dem Aldazin lebhaft addirt, es gelang mir aber weder die addirte Brommenge quantitativ zu bestimmen, weil selbst bei Abkühlung auf —10° und starker Verdünnung mit Chloroform sich Bromwasserstoff entwickelte, noch war es mir möglich, aus dem Einwirkungsproducte einen einheitlichen Körper abzuscheiden.

Es verdient, noch hervorgehoben zu werden, dass das Isobutyraldazin unzersetzt destillirt, ja sogar längere Zeit am Rückflusskühler gekocht werden kann, während die Aldazine der aromatischen Reihe nur unter Zersetzung in Stickstoff und ungesättigten Kohlenwasserstoff destillirt werden können.[1]

(So zerfällt z. B. das Benzaldazin glatt in Stickstoff und Stilben:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.CH = N \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH = N \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.CH \\ \qquad\quad || \\ C_6H_5.CH \end{array} + N_2).$$

In diesem Verhalten ähnelt das Isobutyraldazin mehr den Ketazinen, die unzersetzt destillirt werden können, und es hat mit ihnen auch das gemein, dass es nur durch Einwirkung von freiem Hydrazinhydrat auf den Aldehyd entsteht und nicht wie die aromatischen Aldazine auch in saurer Lösung.

Zum Schlusse möchte ich noch eine interessante Umlagerung erwähnen, die stattfindet, wenn man das Aldazinchlorhydrat mit verdünnter wässeriger Natronlauge zersetzt. Man erhält dann nicht, wie zu erwarten wäre, das Aldazin zurück, sondern — und zwar in fast quantitativer Ausbeute — ein farbloses, nach Kampher riechendes Öl, welches constant bei 192°, also fast um 30° höher als das Aldazin, siedet.

Elementaranalyse:

I. 0·2258 *g* Substanz gaben 0·2343 *g* H_2O und 0·5685 *g* CO_2.
II. 0·2524 *g* Substanz gaben 45·5 cm^3 feuchten Stickstoff bei 21° und 750 *mm* Luftdruck.

---

[1] Curtius und Jay; Journal f. gr. Chemie 39, 47.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}N_2$
	I	II	
C	68·66	—	68·57
H	11·53	—	11·43
N	—	20·19	20·00

Der neue Körper hat also dieselbe Zusammensetzung wie das Aldazin; er gibt mit alkoholischer Salzsäure unter gleichen Bedingungen wie das Aldazin behandelt, kein krystallisirtes Chlorhydrat, verbindet sich nicht mit Silbernitrat und liefert auch beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure nicht Aldehyd und Hydrazin, sondern ganz andere, bis jetzt noch nicht eingehend untersuchte Producte, so dass es keinem Zweifel unterliegt, dass der so erhaltene Körper vom Aldazin verschieden ist und ein Isomeres desselben vorstellt. Mit seiner näheren Untersuchung bin ich noch beschäftigt und hoffe durch das bis jetzt Angeführte die Bitte um ungestörtes Weiterarbeiten gerechtfertigt zu haben.

Digitized by Google

Über die Trennung der Dimethyläther des Pyrogallols und des Methylpyrogallols

von

Otto Rosauer.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Für eine Untersuchung, für welche ich grössere Quantitäten von Pyrogalloldimethyläther benöthigte, versuchte ich, diese Verbindung durch Einwirkung von Pyrogallol bei Gegenwart von Kalilauge auf methylschwefelsaure Salze oder Jodmethyl zu erhalten, habe jedoch ebenso, wie bei anderen Versuchen, sehr ungünstige Resultate erzielt.

Deshalb habe ich das käufliche, als Pyrogalloldimethyläther bezeichnete Product (Siedepunkt 250—270°) von der Firma Schuchardt in Görlitz bezogen und, da sich dasselbe als ein ziemlich complexes Gemisch erwies, versucht, ein Verfahren zu finden, um grosse Mengen Dimethylpyrogallol aus demselben in einfacher Weise zu gewinnen.

Bekanntlich hat schon A. W. Hofmann[1] aus den hochsiedenden Antheilen des Buchenholztheers das Dimethylpyrogallol mit Hilfe der Benzoylverbindung isolirt. Er hebt aber selbst das Mühsame der Trennungsmethode hervor.

Inzwischen haben aber Béhal und Choay[2] gezeigt, dass man mit Hilfe des Kohlensäureesters das Guajacol leicht rein darstellen kann. Ich versuchte nun auch, auf diesem Wege die

[1] Berl. Ber., 11, 333.

[2] Bull. de la soc. chim. (III), 11, 704.

Digitized by Google

Isolirung und Trennung des Dimethylpyrogallol durchzuführen, und thatsächlich gelingt dies in befriedigender Weise.

Zu diesem Ende habe ich das oben bezeichnete Rohproduct zunächst einer fractionirten Destillation unterworfen. Die Handelsware siedet zwischen 250 und 270° und liess sich in zwei, zwischen 250—260° und 260°—270° constant siedende Fractionen zerlegen. Die verhältnissmässig geringe Menge des Vorlaufs und Nachlaufs wurde beiseite gegeben. Die bei 260—270° siedende Fraction wurde zuerst der Untersuchung unterzogen, und die Einwirkung von Chlorkohlensäureäthylester in folgender Weise vorgenommen:

Je 50 *g* des völlig getrockneten Destillates wurden in 500 *g* Benzol (völlig wasserfrei) gelöst. Hierauf wurden 7·5 *g* in Bandform gepresstes Natrium allmälig eingetragen. Anfänglich wirkt das Natrium stürmisch ein. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung wird dasselbe verbraucht, und der Kolbeninhalt erhitzt sich zum Sieden; daher empfiehlt es sich, die Reaction durch Kühlung mit Eiswasser zu verlangsamen. Weiterhin wird die Einwirkung träger, und schliesslich ist es nothwendig, durch Erhitzen im Wasserbade die Bildung des Natriumsalzes zu unterstützen. Um den Eintritt der atmosphärischen Luft zu verhindern, wodurch sofort Blaufärbung der Natriumverbindung eintritt, ist es nöthig, während der Einwirkung von Natrium einen Strom trockenen Wasserstoffgases durch den Apparat zu leiten. Nach dem Abkühlen bildet das Ganze eine braungelb gefärbte, dickflüssige, trübe Masse, in der nicht selten kleine Quantitäten unverbrauchten Natriums suspendirt sind. In dieselbe wird nun, ohne erst das unverbrauchte Metall zu entfernen, Chlorkohlensäureäther (35·25 *g*) in kleinen Portionen bis zur bleibenden neutralen Reaction zugegeben. Weil namentlich anfangs die Wirkung sehr heftig ist, so müssen beide Flüssigkeiten mit Eis gekühlt werden. Schon beim Eintragen scheiden sich reichliche Mengen von Kochsalz ab, und nimmt die Masse einen helleren Farbenton an. Nachdem aller Chlorkohlensäureäther zugesetzt, lässt man das Reactionsgemisch 24 Stunden stehen und schüttelt von Zeit zu Zeit um, um die Umsetzung zu Ende zu bringen. Nach dieser Zeit wird das gebildete Chlornatrium von der gelbbraun gefärbten Lösung

Digitized by Google

auf einem Saugfilter getrennt und mit absolutem Benzol anhaltend gewaschen. Die benzolhältigen Lösungen werden nun im Wasserbad abdestillirt. Der Rückstand erstarrt nach dem Erkalten zu einem dicken, braunroth gefärbten Krystallbrei. Die Krystalle *(a)* werden nach einiger Zeit von der dicklichen Lauge *(b)* durch Absaugen getrennt. Die Lauge *(b)* liefert nach weiterem Abdunsten neuerdings krystallinische Producte *(a)* und schliesslich geringe Mengen eines nicht krystallisirenden Rückstandes, der nicht näher untersucht wurde.

Die vereinten mit *a* bezeichneten Ausscheidungen wurden zunächst in der Schraubenpresse gepresst und hierauf in der eben erforderlichen Menge siedenden Alkohols gelöst. Beim Erkalten scheiden sich nun prächtig glänzende, anscheinend prismatische Krystalle (α) aus, die, sobald eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, von der Lösung getrennt werden. Letztere liefert nach dem Concentriren eine weitere Ausscheidung von feinen Krystallnadeln (β), die sich schon im äusseren Ansehen von der Masse α unterscheiden. Die letzten Laugen endlich liefern wieder eine geringe Quantität öliger Producte.

Die beiden Ausscheidungen α und β sind keineswegs einheitlich, sondern enthalten, wie ich gleich vorausschicken will, zwei Substanzen, und zwar die Kohlensäureäther des Dimethylpyrogallols und des Methyldimethylpyrogallols. β enthält mehr der ersteren, α grössere Quantitäten der letzteren Verbindung. Da eine Trennung der beiden Körper durch Umkrystallisiren nicht zum Ziele führte, versuchte ich eine Entmischung durch fractionirte Destillation im Wasserstoffvacuum.

Aus der Partie α konnte durch drei- bis viermaliges Destilliren thatsächlich bei dem Drucke von 20 *mm* ein bei 191° C. siedendes Product isolirt werden, doch enthielt sie auch noch geringe Mengen eines niedriger siedenden Antheiles. Die Partie β enthält dagegen verhältnissmässig geringe Quantitäten des bei 191° siedenden Productes, während sie reicher an dem nieder siedenden (170—185°) Antheil ist. Aus den vereinten, unter 191° übergehenden Massen konnte dann endlich bei dem Drucke von 50 *mm* ein bei circa 183° C. siedendes Product isolirt werden.

Digitized by Google

Untersuchung der um 183° C. siedenden Fraction.

Die zwischen 170—185° (20 *mm* Druck) liegende Fraction liefert nach wiederholtem Fractioniren endlich ein constant zwischen 182—185° (15 *mm* Druck) siedendes Product, welches beim Abkühlen zu einer strahlig krystallisirten Masse erstarrte. Der Schmelzpunkt derselben liegt zwischen 55—65° C. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol gelingt es endlich, die Verbindung in farblosen prismatischen Krystallen abzuscheiden, die nicht selten rosettenförmige Drusen bilden und den constanten F. von 63—65° C. (uncorr.) zeigen. Dieses als Kohlensäureäther des Dimethylpyrogallols anzusprechende Product ist mit Wasserdämpfen flüchtig und in den gewöhnlichen Solventien, wie Äther, Benzol etc. sehr leicht löslich. Schwieriger wird die Verbindung von Ligroin aufgenommen.

Für die angenommene Zusammensetzung sprechen die Alkylbestimmungen, die nach der bewährten Methode von Zeisel durchgeführt wurden.

I. 0·1308 *g* Substanz gaben 0·4237 *g* Jodsilber.
II. 0·1035 *g* Substanz gaben 0·3386 *g* Jodsilber.

Rechnet man ein Drittel des Jodsilbers auf $-OC_2H_5$, den Rest auf $-OCH_3$, so ergibt sich:

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet für $C_6H_3\begin{cases}OCH_3\\OCH_3\\OCOOC_2H_5\end{cases}$
OCH_3	28·56	28·46	27·44
OC_2H_5	20·73	20·98	19·91

Beweisend für die Constitution ist der Umstand, dass die Verbindung bei der Verseifung Pyrogalloldimethyläther liefert.

Dieselbe wurde durch

Einwirkung von Bariumhydroxyd

ausgeführt, und zwar wurden hiezu je 20 *g* des Kohlensäureesters in circa 1 *l* Wasser vertheilt und mit der berechneten Menge einer klar filtrirten Bariumhydroxydlösung versetzt. Obwohl schon beim Eintragen dieser Lösung Trübung durch

Digitized by Google

Bildung von unlöslichem Bariumcarbonat eintritt, ist es doch nothwendig, um die Zersetzung zu vollenden, die Flüssigkeit so lange im Sieden zu erhalten, bis sie von nahezu neutraler Reaction ist, was in der Regel nach 4—5 Stunden eintritt. Auch hier empfiehlt es sich, einen langsamen Wasserstoffstrom während des Kochens durchzuleiten. Nach beendeter Verseifung wird der Lösung so lange Salzsäure zugetropft, bis der kohlensaure Baryt in Lösung gegangen ist, und hierauf durch Schütteln mit Äther der gebildete Pyrogalloldimethyläther entzogen. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten ein gelbroth gefärbtes Öl, das, nach dem Trocknen im Vacuum bei 100°, der Destillation unterworfen, bei 13 *mm* Druck zwischen 152 und 159° siedet. Das in einer Kältemischung langsam erstarrende Destillat wird zwischen Fliesspapier gepresst und neuerdings rectificirt. Nunmehr erhält man eine völlig farblose Masse, die aus feinen Krystallnadeln besteht, bei 14 *mm* Druck zwischen 140 und 141° C. siedet und den F. von 49° C. (uncorr.) zeigt. Hofmann[1] gibt den F. zu 51—52° an. Die Substanz gibt bei Behandlung mit Kali- oder Natronlauge, sowie das Hofmann'sche Präparat, weisse Salze, die sich an der Luft nicht verändern.

Die Analyse und vor Allem die Methoxylbestimmung bestätigten die vermuthete Identität.

I. 0·2320 *g* Substanz gaben 0·5251 *g* CO_2 und 0·1315 *g* H_2O.
II. 0·1648 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·5171 *g* AgJ.

In 100 Theilen:			Berechnet für C_6H_3 { OH, OCH_3, OCH_3 }
	I.	II.	
C	61·73	—	62·34
H	6·29	—	6·41
OCH_3	—	41·39	40·26

Schliesslich habe ich das Dimethylpyrogallol in Pyrogallol durch

Einwirkung von Jodwasserstoff

übergeführt. Zu diesem Ende werden je 3 *g* mit der zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure von der Concentration, wie sie zur

[1] Berl. Ber., 11, 334.

Digitized by Google

Methoxylbestimmung verwendet wird, so lange auf die Temperatur von 127° erhitzt, als Jodmethyl abdestillirt. Nach dem Verjagen der freien Jodwasserstoffsäure im Vacuum wird durch Schütteln mit Äther der wässerigen, vorher mit schwefeliger Säure behandelten Lösung das Pyrogallol entzogen, das nach entsprechender Reinigung, wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol, schliesslich in feinen weissen Nadeln erhalten wurde, die den F. 128—129° und alle Reactionen, zeigten, welche für Pyrogallol charakteristisch sind, so dass ein Zweifel an der Identität wohl nicht aufkommen kann.

Die Ausbeute an Dimethylpyrogallol nach dem beschriebenen Verfahren ist eine befriedigende; denn man erhält aus der Fraction 260—270° der hochsiedenden Antheile des Buchenholztheers circa 40% an reinem krystallisirten Dimethylpyrogallol.

Untersuchung der höher siedenden Fraction.

Das bei 191° C. constant siedende Product bildet eine weisse, strahlig krystallisirte Masse, die aus Alkohol einige Male umkrystallisirt rein erhalten wurde. Beim langsamen Abdunsten des Lösungsmittels scheiden sich kurze, völlig farblose, durchscheinende, prismatische Nadeln ab, die den constanten F. 111 bis 113° (uncorr.) besitzen. Die Verbindung ist in siedendem Wasser kaum, in Ligroin schwierig, leicht aber in Äther, Benzol und heissem Alkohol löslich; auch diese Substanz ist mit Wasserdämpfen flüchtig.

Die Analyse, vorweg aber die weiter unten zu beschreibenden Umsetzungen zeigen, dass die Verbindung als der Kohlensäureäther eines Methylpyrogallol - Dimethyläthers $[C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OCOOC_2H_5)]$ anzusprechen ist.

I. 0·2551 *g* Substanz gaben 0·5601 *g* CO_2 und 0·1469 *g* H_2O.
II. 0·1712 *g* Substanz gaben bei der Alkylbestimmung 0·5128 *g* AgJ.

Rechnet man bei der Alkylbestimmung ein Drittel Jodsilber auf $—OC_2H_5$, so ergibt sich:

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	59·88	—	60·00
H	6·40	—	6·67
OC_2H_5	—	19·20	18·75
OCH_3	—	26·45	25·83

Einwirkung von Bariumhydroxyd.

Wird der beschriebene Kohlensäureäther (20 *g*), in 1500 *g* Wasser vertheilt und mit einer frisch bereiteten Lösung von Bariumhydroxyd (theoretische Menge) oder der entsprechenden Menge Ätzkalk so lange unter Luftabschluss gekocht, bis die Flüssigkeit nur mehr schwach alkalisch reagirt, so findet Verseifung und dadurch reichliche Abscheidung von kohlensaurem Baryt statt. Wird nach circa 5—6 Stunden, nach welcher Zeit die Zersetzung vollendet ist, der kalten Flüssigkeit so lange Chlorwasserstoffsäure zugesetzt, bis Lösung des Carbonates eingetreten ist, so kann man durch wiederholtes Schütteln mit Äther der schwach röthlichgelb gefärbten Lösung das Zersetzungsproduct entziehen. Das Rohproduct wird zunächst im Vacuum bei 100° getrocknet und dann destillirt. Das Destillat besitzt noch einen gelblichen Stich, erstarrt aber doch nach einiger Zeit. Durch wiederholtes Destilliren im Vacuum, gelingt es, eine kleine Menge eines niedriger siedenden Vorlaufs zu entfernen und erhält man ein Product, welches nach dem Abkühlen zu einer blendend weissen Krystallmasse erstarrt. Dieselbe wurde zwischen Fliesspapier vorsichtig gepresst und neuerdings destillirt. Nunmehr geht das Product unter 12 *mm* Druck bei 145—146° C. völlig farblos über und zeigt nach dem Erstarren den F. 29—30° C. (uncorr.). Diesen Schmelzpunkt behält das Product auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol. Es ist in Wasser ziemlich löslich, leicht in den gebräuchlichen Solventien, wie Äther, Essigäther etc. Die wässerige Lösung gibt auf Zusatz von Eisenchlorid eine blauviolette Farbenreaction und erleidet mit Alkali selbst bei längerem Stehen keine Verfärbung.

Die Analyse und vor Allem die Methoxylbestimmung zeigt, dass das Product nach der Formel

Digitized by Google

$$C_6H_2\begin{matrix}CH_3\\OH\\(OCH_3)_2\end{matrix}$$

zusammengesetzt und demnach als Methylpyrogalloldimethyläther zu bezeichnen ist.

I. 0·1397 *g* Substanz gaben 0·3286 *g* CO_2 und 0·0855 *g* H_2O.
II. 0·1783 *g* Substanz gaben bei der Methoxylbestimmung 0·4993 *g* AgJ.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	64·15	—	64·23
H	6·8	—	7·14
OCH_3	—	36·89	36·90

A. W. Hofmann[1] erhielt durch Zerlegung der bei 118° schmelzenden Benzoylverbindung des Methylpyrogallols, welche er aus dem Reactionsproduct von Benzoylchlorid auf den hochsiedenden Antheil des Buchenholztheers isolirt hat, nach dem Verseifen mit alkoholischem Kali ein Product, welches den F. 36° besitzt. Da meine aus dem Kohlensäureäther erhaltene Verbindung zwischen 29 und 30° schmilzt, so kann die Identität der beiden Körper ohne weitere Beweise nicht behauptet werden.

Von den siebzehn nach der Formel $C_6H_2(CH_3)(OCH_3)_2(OH)$ zusammengesetzten Producten sind zur Zeit bekannt:

1. Das Hofman'sche Methyldimethylpyrogallol F. 36° C.·

2. Das Iridol von G. de Laire und Ferd. Tiemann,[2] welches bei 57° C. schmilzt und die Constitution

$$C_6H_2(\overset{1}{C}H_3)(\overset{3}{O}H)(\overset{4}{O}CH_3)(\overset{5}{O}CH_3)$$

besitzt, und

3. der Dimethyläther des Methylphloroglucins von Weidel,[3] der den F. 60—61° C. besitzt.

Mit dem Methylphoroglucindimethyläther jedoch kann mein Product mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt und die Reactionen wohl nicht identisch sein.

[1] Berl. Ber., 12, 1374.
[2] Ber.. Ber., 26, 2020.
[3] Monatshefte für Chemie, 19, 232.

Digitized by Google

Ich habe nun versucht, durch Überführung meines Dimethyläthers zu dem der Verbindung zu Grunde liegenden Methyltrioxybenzol zu gelangen, was durch die

Einwirkung von Jodwasserstoffsäure

sehr leicht herbeizuführen war. Je 5 *g* meines Dimethyläthers wurden mit der fünf- bis zehnfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom specifischen Gewicht 1·93 im Ölbad solange auf 127° unter fortwährendem Durchleiten von Kohlensäure erhitzt, bis das auftretende Gas, welches einen auf circa 30° erwärmten Kühler passiren musste, in alkoholischer Silbernitratlösung keinen Niederschlag hervorbrachte.

Sowie dieser Punkt erreicht war, destillirte ich die überschüssige Jodwasserstoffsäure im Vacuum ab. Der in Wasser aufgenommene, braun gefärbte Verdunstungsrückstand wurde durch Zusatz einer Lösung von schwefeliger Säure entfärbt. Die Flüssigkeit gab beim Schütteln mit Äther das Zersetzungsproduct an diesen ab. Durch Behandlung der ätherischen Lösung mit einer kalt gesättigten Lösung von primärem Natriumcarbonat wurde der Überschuss der schwefeligen Säure entfernt. Nach dem Abdunsten hinterblieb ein röthlich gefärbtes Öl, das bei längerem Stehen im Vacuum krystallinisch erstarrte. Die von den Laugen durch Pressen befreite Masse lieferte nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Benzol ein Product, welches in farblosen, feinen, verfilzten Nadeln sich abschied, beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 116° erweichte und bei 119° C. (uncorr.) schmolz. Die wässerige Lösung der Verbindung gibt keine Fichtenspanreaction (ist also kein Methylphloroglucin), beim Versetzen mit Eisenchlorid aber erzeugt sie eine blauviolette, bald verblassende Reaction. Bei Zusatz von Alkali zur wässerigen Lösung entsteht eine hell gelbrothe Färbung, welche bei längerem Stehen in Dunkelbraunroth übergeht. Gegen Eisenvitriol verhält sich das Product ähnlich wie Pyrogallol. Diese Reactionen entsprechen ganz den Angaben, die A. W. Hofmann[1] von der Methylpyrogallussäure macht, und der Unterschied mit meiner Substanz besteht darin, dass dieselbe bei 119°

[1] Berl. Ber., 12, 1376.

Digitized by Google

schmilzt, während Hofmann für sein Product den F. zu 129° C. ermittelt hat.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit jenen, die für ein Methyltrioxybenzol $C_6H_2CH_3(OH)_3$ gerechnet sind, in völliger Übereinstimmung stehen.

0·1847 *g* Substanz gaben 0·4066 *g* CO_2 und 0·0998 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	60·04	60·00
H	6·00	5·72

Um die Constitution, beziehungsweise die Verschiedenheit oder Identität mit dem A. W. Hofmann'schen Methylpyrogallol festzustellen, habe ich die

Einwirkung von schmelzenden Ätzkali

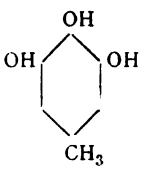
vorgenommen. Beim Erhitzen der Substanz mit der zehnfachen Menge Ätzkali in der Silberschale färbt sich die Masse allmälig dunkel, nimmt vorübergehend eine blaue Farbe an und entwickelt unter lebhaftem Aufschäumen schliesslich reichlich Wasserstoff. Sowie die Gasentwickelung sich zu mässigen beginnt, unterbricht man das Erhitzen. Die Schmelze löst sich in Wasser mit braungelber Farbe und scheidet auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure eine kleine Quantität humöser Flocken ab. Die von dieser Ausscheidung filtrirte Flüssigkeit gibt das Zersetzungsproduct leicht an Äther ab. Nach dem Verdunsten des Äthers hinterbleibt ein braun gefärbter Syrup, der erst nach sehr langer Zeit krystallinische Ausscheidungen liefert. Behufs Reinigung wurde das Reactionsproduct in Wasser gelöst und mit Bleizucker partiell gefällt. Die von der sehr dunkel gefärbten Ausscheidung filtrirte Lösung liefert nach der Behandlung mit Schwefelwasserstoff ein hellgelbes Filtrat, welches im Vacuum abdestillirt wurde. Da auch dieser Rückstand noch dunkel gefärbt war, wurde die Fällung mit Blei neuerdings vorgenommen. Nach dieser zweiten Behandlung wurde endlich nach dem Destilliren ein Rückstand erhalten, der, nach dem Aufnehmen in Essigäther, mit Thierkohle behandelt, reichliche Mengen von Krystallnadeln abschied, welche nach

Digitized by Google

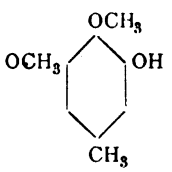
dem Entfernen der Mutterlaugen aus Wasser umkrystallisirt wurden.

Aus diesem Lösungsmittel scheiden sich glänzende, nahezu farblose Nadeln ab, die schon in ihrem Äusseren an Gallussäure erinnern. Da die Substanz ferner sämmtliche Reactionen dieser Verbindung mit aller Schärfe zeigte, und überdies den für Gallussäure charakteristischen, bei 222—240° C. liegenden Schmelzpunkt (unter Zersetzung) gab, so konnte auf die Analyse verzichtet werden.

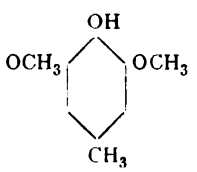
G. de Laire und Ferd. Tiemann[1] haben einerseits durch Oxydation des Methyliridols $[C_6H_2(OCH_3)_3CH_3]$, anderseits durch Oxydation des Trimethyläthers des Homopyrogallols, welchen sie aus dem von A. W. Hofmann hergestellten Methylpyrogalloldimethyläther gewonnen haben, die bei 168° schmelzende Trimethylgallussäure dargestellt. Dadurch ist der Beweis erbracht, dass beide Verbindungen sich von ein und demselben Methylpyrogallol folgender Constitution ableiten:



Nun kann ein derartiges Methylpyrogallol nur zwei isomere Dimethyläther liefern; das Iridol, welches wie Laire und Tiemann nachgewiesen haben, die Formel



besitzt; mithin muss der Hofmann'sche Methylpyrogalloldimethyläther die Constitution



[1] Berl. Ber., 26, 2019, 2029.

Digitized by Google

haben, wofür auch eine Reihe von anderen Gründen (Cedriretbildung) sprechen. Da nun meine aus der hochsiedenden Fraction des Buchenholztheers gewonnene Substanz nach der Entmethylirung ein Product liefert, das bei Oxydation Gallussäure bildet, so muss dasselbe mit einer der beiden Verbindungen identisch sein. Da aber meine Substanz bestimmt verschieden ist von Iridol, wie der wesentlich differente Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften zeigen, so muss dasselbe trotz der Schmelzpunktsdifferenz als identisch mit dem von A. W. Hofmann dargestellten Methylpyrogalloldimethyläther betrachtet werden. Einen Grund für die Differenz im Schmelzpunkt, die auch zwischen den Methylpyrogallolen vorhanden ist, vermag ich vorläufig nicht anzugeben.

Die Ausbeute an Methylpyrogalloldimethyläther aus dem bei 260—270° siedenden Antheil des Buchenholztheers, welcher mit Hilfe von Chlorkohlensäureäthylester dargestellt wurde, ist entschieden eine sehr befriedigende, zumal über 40% an dieser Verbindung durch Verseifung des Kohlensäureesters erhalten werden.

Demnach dürfte diese Darstellungsweise der von A. W. Hofmann beschriebenen vorzuziehen sein.

Schliesslich will ich noch einer Verbindung Erwähnung thun, welche bisher noch nicht beschrieben wurde, und die ich gelegentlich dieser Untersuchung erhalten habe, nämlich des Triacetylmethylpyrogallols.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylpyrogallol.

Lässt man auf je 5 *g* Methylpyrogallussäure längere Zeit (4—5 Stunden) Essigsäureanhydrid bei 134° einwirken, so erhält man nach dem Abdestilliren des überschüssigen Anhydrids im Vacuum eine bräunlich gefärbte, terpentinartige Masse, die sich in warmem Essigäther leicht auflöst. Bei allmäligem Abdunsten dieser Lösung über Öl scheiden sich nur schwach gefärbte, anscheinend rhombische Krystalle ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren endlich farblos erhalten werden. Dieselben erweichen bei 96° und schmelzen bei 99° C.

Digitized by Google

(uncorr.). In besonders schönen Krystallen kann die Verbindung gewonnen werden, wenn eine Lösung derselben in Benzol so lange mit Ligroin versetzt wird, bis eine leichte, aber bleibende Trübung entsteht. Lässt man nun durch längere Zeit das Gemisch an einem kühlen Orte stehen, so scheiden sich grosse wasserhelle Tafeln ab. Herr Hofrath v. Lang hatte die Güte, eine krystallographische Untersuchung derselben vorzunehmen, wofür ich mir erlaube, ihm an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen. Er theilt über die Messung Folgendes mit:

»Die dem Anscheine nach schönen Krystalle eignen sich jedoch sehr schlecht zu Messungen, so dass selbst das System nicht mit vollkommener Sicherheit bestimmt werden konnte, und dieselben vielleicht dem triklinischen System angehören. Unter Voraussetzung des monoklinischen Systems werden die Elemente ungefähr:

$$a : b : c = 1{\cdot}19 : 1 : 1{\cdot}54$$
$$ac = 90° 44'.$$

Es wurden die Flächen 100, 001, 101, 110, 111 beobachtet, durch das Vorherrschen der Flächen 001 sind die Krystalle plattenförmig.«

Auch aus Ligroin allein, in welchem die Substanz schwer löslich ist, erhielt ich oft bis zu 1 *cm* lange, feine Nadeln.

Die Analysen der im Vacuum bei 60° zur Gewichtsconstanz gebrachten Verbindung ergab Werthe, welche zur Formel $C_6H_2CH_3(OCOCH_3)_3$ führten.

0·2202 *g* Substanz gaben 0·4711 *g* CO_2 und 0·996 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	58·35	58·65
H	5·03	5·27

Da in der procentuellen Zusammensetzung der Acetylderivate des Methylpyrogallols nicht sehr erhebliche Differenzen obwalten, so war es nothwendig, eine directe Bestimmung der vorhandenen Acetylreste vorzunehmen.

Dieselbe wurde nach der von Wenzel beschriebenen Methode vorgenommen. Zur Verseifung musste eine sehr

Digitized by Google

verdünnte Schwefelsäure verwendet werden (4 cm^3 H_2O+3 Tropfen H_2SO_4), weil bei Verwendung einer concentrirten Säure reichlich schwefelige Säure gebildet wird.

Die Bestimmung ergab:

0·1808 *g* Substanz neutralisirten 21·3 cm^3 zehntelnormale Kalilauge; dies entspricht 0·09159 *g* Acetyl (C_2H_3O).

In 100 Theilen:

		Berechnet für Diacetyl	Berechnet für Triacetyl
C_2H_3O	50·65	38·40	48·27

Demnach scheint also die Verbindung unzweifelhaft als Methyltriacetylpyrogallol zu betrachten zu sein.

Zum Schlusse muss ich noch der angenehmen Pflicht nachkommen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Weidel, für seine Unterstützung, welche er mir bei meinen Arbeiten in liebenswürdigster Weise zu Theil werden liess, meinen besten Dank abzustatten.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther

von

Carl Kietaibl.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Wie Moldauer,[1] Weidel und Pollak[2] gezeigt haben, entstehen aus Phloroglucindiäthyläther bei der Einwirkung von salpetriger Säure Mononitrosoverbindungen, beziehungsweise Oxime, welche den Salpetrigsäurerest sowohl in der Ortho-, als auch in der Para-Stellung zur noch vorhandenen Hydroxylgruppe enthalten. Bei der Nitrosirung des Guajacols, sowie bei derjenigen des Brenzcatechinmonoäthyläthers wurden, wie die Arbeiten Pfob's[3] ergaben, ausschliesslich Para-Nitrosoproducte, beziehungsweise Oxime erhalten. Es schien daher nicht uninteressant, an diese Untersuchungen anschliessend, das Verhalten des Resorcinmonoäthyläthers zu studiren, um zu entscheiden, in welcher Weise hier der Eintritt des Salpetrigsäurerestes erfolgt, und ich habe mich daher zunächst bemüht, den Resorcinmonoäthyläther darzustellen, den zwar schon Weselsky[4] aus Resorcin mit ätherschwefelsaurem Kali gewonnen hat, ohne aber eine Beschreibung des Productes zu geben.

Resorcinmonoäthyläther.

Ich will gleich bemerken, dass bei allen Bereitungsweisen der Resorcinmonoäthyläther nicht allein entsteht, sondern

[1] Monatshefte für Chemie, 17, 462.
[2] Monatshefte für Chemie, 18, 339.
[3] Monatshefte für Chemie, 18, 483.
[4] Monatshefte für Chemie, 1, 891.

Digitized by Google

daneben immer auch Resorcindiäthyläther, während ein Theil des Resorcins unverändert bleibt. Das folgende Verfahren liefert die relativ beste Ausbeute.

Je 75 *g* von sorgfältig getrocknetem, krystallisirtem, käuflichem Resorcin wurden in circa 200 cm^3 absolutem Äther gelöst und mit frisch bereitetem Natriumäthylat (16 *g* Natrium[1] gelöst in circa 250 cm^3 Alkohol) vermischt. Dabei bildet sich unter Erwärmung eine braun gefärbte Lösung, von welcher überschüssiger Äther und Alkohol im Vacuum soweit abdestillirt wurden, bis die Masse breiartige Consistenz annahm. Nach dem Erkalten wurden 125 *g* Jodäthyl zugesetzt und das Ganze am Rückflusskühler unter Quecksilberabschluss so lange im Wasserbad erhitzt, bis die wässerige Lösung einer herausgenommenen Probe des festen Rückstandes neutrale Reaction zeigte, was in der Regel nach circa 4 Stunden eintrat. Beim Aufnehmen des Reactionsproductes in Wasser schied sich ein dunkelrothbraun gefärbtes Öl ab, welches den Monoäther neben Diäther und unverändertem Resorcin enthielt. Dieses Öl habe ich vom wässerigen Theil getrennt und mit Wasserdampf destillirt, wobei sich die Resorcinäther verflüchtigen. Die Lösung derselben, welche man durch Schütteln des Destillates mit Äther erhält, wird mit Kalilauge (von 10%) behandelt, die den Monoäther aufnimmt. Derselbe scheidet sich nach dem Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure als dunkelbraun gefärbtes Öl ab, das neuerdings in Äther aufgenommen wird. Der nach dem Abdunsten des Lösungsmittels zurückbleibende Resorcinmonoäthyläther wurde im Vacuum zunächst anhaltend getrocknet und hierauf destillirt, wobei er unter einem Druck von circa 40 *mm* zwischen 180 und 200° C. überging. Nach wiederholter Rectification erhält man den Resorcinmonoäthyläther als schwach gelb gefärbte, dickliche Flüssigkeit, die in Wasser schwer, leicht aber in den gewöhnlichen Solventien, wie Alkohol, Äther, Benzol löslich ist und unter Atmosphärendruck den constanten, bei 246—247° C. (uncorr.) liegenden Siedepunkt besitzt. Derselbe muss in gut schliessenden Gefässen, vor Licht geschützt, aufbewahrt werden, weil er sich sonst sehr rasch dunkel färbt.

[1] Im Verhältniss = 1 $C_6H_6O_2$ zu 1 Na.

Digitized by Google

Die Analysen und die Äthoxylbestimmung beweisen, dass das Product nach der Formel $C_6H_4(OH)(OC_2H_5)$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2600 *g* Substanz gaben 0·6622 *g* Kohlensäure und 0·1767 *g* Wasser
II. 0·1875 *g* Substanz gaben 0·3059 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	69·46	—	69·56
H	7·55	—	7·24
OC_2H_5	—	31·37	32·60

Die Ausbeute an Resorcinmonoäthyläther betrug bis zu 38% der theoretischen. Daneben entstand etwas weniger Diäthyläther, welcher aus der mit Kalilauge behandelten ätherischen Lösung nach dem Verjagen des Lösungsmittels durch Destillation im Vacuum gewonnen werden kann.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther erfolgt ausserordentlich leicht und liefert vier Producte, deren Isolirung anfänglich nicht gelingen wollte. Erst nach sehr zahlreichen Versuchen habe ich ein Verfahren ermittelt, bei welchem die Trennung verhältnissmässig leicht durchführbar ist und das ich im Folgenden angeben will.

In die Lösung von je 15 *g* Resorcinmonoäthyläther in 28 *g* Alkohol wurde nach Zusatz von circa 25 *g* Eisessig unter steter Kühlung langsam Natriumnitrit (10 *g* gelöst in circa 20 cm^3 Wasser) mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur nie über —1° C. stieg. Eine Entwicklung von Stickoxydgasen wurde dabei nicht bemerkt. Schon bei den ersten Tropfen der Nitritlösung färbt sich die Flüssigkeit intensiv roth, und sehr bald stellt sich die Ausscheidung einer rothen Krystallmasse *(A)* ein, welche nach beendetem Eintragen der Nitritlösung sofort durch Absaugen von der Flüssigkeit befreit wird. Aus dieser Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine neue braunrothe Krystallisation *(B)* aus, welche nach circa 12 Stunden

Digitized by Google

wieder von der Lauge getrennt wird. Aus letzterer Lauge endlich wird auf Zusatz einer grösseren Menge Wasser ein brauner flockiger Niederschlag *(C)* ausgefällt. Dem Filtrat von *C* schliesslich konnten durch Schütteln mit Amylalkohol oder Äther kleine Quantitäten gefärbter Substanzen entzogen werden, die nicht krystallisirten und daher keiner näheren Untersuchung unterzogen wurden.

Die mit *A* bezeichnete Ausscheidung besteht hauptsächlich aus einem um 130° C. schmelzenden Nitrosoproduct, das ich mit Rücksicht auf die später zu beschreibenden Reactionen als α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther bezeichnen will. Daneben finden sich noch zwei Isomere, von denen das eine, welches bei 102° C. schmilzt, als β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther bezeichnet werden soll, während das zweite, das sich als Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther erwies, ohne zu schmelzen, sich bei circa 170° zersetzt.

Aus der getrockneten Krystallmasse *(A)* konnten durch wiederholtes Extrahiren mit siedendem Benzol der α- und der β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther entfernt werden, während die Para-Verbindung von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommen wird. In der Regel ist durch zwei- bis dreimaliges Behandeln der Masse mit Benzol die Trennung vollkommen erreicht. Beim Abkühlen der benzolischen Lösung scheidet sich daraus zunächst die Hauptmenge des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers ab, welcher nur durch geringe Quantitäten der β-Verbindung verunreinigt ist und daher auch einen etwas erniedrigten Schmelzpunkt (120—130° C.) besitzt Nach dem Concentriren der Lauge etwa auf die Hälfte ihres Volums bildet sich eine neue Krystallisation, welche vorwiegend die β-Verbindung enthält und den Schmelzpunkt von 100—110° C. besitzt.

α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Aus der zwischen 120—130° C. schmelzenden Fraction kann nun durch systematisches wiederholtes Umkrystallisiren aus Benzol endlich ein Product von constantem Schmelzpunkt erhalten werden, welches goldglänzende feine Krystallnadeln bildet, die in siedendem Wasser schwer, leicht aber in warmem

Digitized by Google

Alkohol, Äther, Benzol löslich sind. Die Verbindung gibt die Liebermann'sche, für Nitrosokörper charakteristische Farbreaction. Der Schmelzpunkt des reinen α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers liegt bei 133·5° C. (uncorr.).

Die Analysen, sowie die Äthoxylbestimmung zeigen, dass die Verbindung nach der Formel $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$ zusammengesetzt ist.

I. 0·1426 *g* Substanz gaben 0·2996 *g* Kohlensäure und 0·0698 *g* Wasser.
II. 0·1717 *g* Substanz gaben 12·8 cm^3 Stickstoff bei 15·8° C. und 746·6 *mm*.
III. 0·1931 *g* Substanz gaben 0·2702 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57·30	—	—	57·48
H	5·43	—	—	5·39
N	—	8·54	—	8·38
OC_2H_5	—	—	26·90	26·95

Kalisalz. Die gegebene Formel konnte ich durch Untersuchung des gut charakterisirten Kalisalzes bestätigen. Versetzt man die heisse concentrirte alkoholische Lösung des α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers mit alkoholischem Kali, so dass ein kleiner Überschuss desselben vorhanden ist, so scheidet sich beim Abkühlen sofort das Kalisalz ab, das nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, in Form olivgrün gefärbter, feiner, glänzender Krystallnadeln erhalten wird. An feuchter Luft färbt sich das Kalisalz roth, nimmt aber beim Trocknen bei 100° die ursprüngliche Farbe wieder an. Die Kalibestimmung ergab einen der Formel $C_8H_8NO_3K$ entsprechenden Werth.

0·2703 *g* Substanz gaben 0·1143 *g* Kaliumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
K	18·95	19·02

Das Natronsalz, das man am besten durch Zusatz von frisch bereitetem Natriumäthylat zur alkoholischen Lösung

Digitized by Google

der Nitrosoverbindung erhält, bildet gleichfalls feine grünlichbraune Krystallnadeln.

Die wässerigen Lösungen der Alkalisalze geben mit Silbernitrat einen braunrothen, mit Quecksilberchlorid einen kirschrothen Niederschlag.

Kraus[1] hat durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther neben dem seinerzeit von Aronheim[2] aus demselben Material zuerst dargestellten Nitrosoresorcinmonoäthyläther einen Nitrosoresorcindiäthyläther erhalten. Ich habe nun versucht, das Kalisalz meines Nitrosoproductes durch Einwirkung von Jodäthyl in einen Diäther zu verwandeln, um die Identität desselben mit der von Kraus beschriebenen Verbindung festzustellen. Trotz der vielfachen Variation in den Reactionsbedingungen trat die Bildung des erwarteten Productes nicht ein, da sich unter Abscheidung von Jodkali und theilweiser Verharzung der Monoäther zurückbildete, wie der Schmelzpunkt und die Analyse bewiesen. Als ich die Einwirkung im Einschmelzrohr vornahm, hat sich die Substanz unter Bildung von amorphen, penetrant riechenden Producten total zersetzt. Das Natriumsalz verhält sich in dieser Richtung in analoger Weise. Niemals konnte die Bildung eines Diäthers oder einer Äthenylverbindung, wie sie Weidel und Pollak[3] bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz des 3, 5-Diäthoxy-Ortho-Chinon-2-Monoxims erhielten, beobachtet werden.

Der beschriebene α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther lässt sich durch Einwirkung von Zinnchlorür mit grösster Leichtigkeit in das

α-3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrat

überführen. Wird zu der kalten concentrirten alkoholischen Lösung des Nitrosoproductes Zinnchlorür, welches in verdünnter Salzsäure gelöst ist, zugegeben, so erwärmt sich die braun gefärbte Flüssigkeit ziemlich beträchtlich, wird auf weiteren Zusatz heller und nimmt schliesslich eine lichtgrüne

[1] Monatshefte für Chemie, 12, 373

[2] Berl. Ber., 12, 30.

[3] Monatshefte für Chemie, 17, 359.

Digitized by Google

Farbe an. Wird nun der Überschuss des Alkohols im Vacuum verjagt, der in Wasser aufgenommene Rückstand mit Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nach dem Filtriren vom Schwefelzinn eine völlig farblose Flüssigkeit, welche ihrer Luftempfindlichkeit wegen im Vacuum abdestillirt werden muss. Die entsprechend concentrirte Lösung scheidet beim Stehen schön entwickelte farblose Prismen ab, die sehr zerfliesslich sind und bei Einwirkung von Luft sich bald violett färben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen. Die wässerige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine rothe Farbreaction.

Die Analysen der aus luftfreier verdünnter Salzsäure umkrystallisirten Substanz, welche im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet war, geben Zahlen, welche mit jenen, die aus der Formel $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2.HCl$ gerechnet wurden, in guter Übereinstimmung standen.

I. 0·1937 *g* Substanz gaben 0·3588 *g* Kohlensäure und 0·1086 *g* Wasser.
II. 0·2198 *g* Substanz gaben 0·1756 *g* Chlorsilber.
III. 0·2065 *g* Substanz gaben 0·2558 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50·52	—	—	50·66
H	6·23	—	—	6·31
Cl	—	19·74	—	18·73
OC_2H_5	—	—	23·82	23·74

Für die angenommene Constitution beweisend ist das Verhalten des beschriebenen Amidoproductes gegen Harnstoff, wodurch in ziemlich glatter Weise das

α-3-Äthoxy-Carbonyl-Ortho-Amidophenol

gebildet wird. Weidel und Pollak[1] haben sich zur Bestimmung der Stellung der Amidogruppe in den Reductionsproducten der beiden Nitrosophloroglucindiäthyläther der Harnstoffreaction

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 356.

Digitized by Google

bedient, und ich habe die Einwirkung conform ihren Angaben vorgenommen.

Beim Erhitzen von 2 *g* Jod des α-3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrats mit 1 *g* Harnstoff verflüssigt sich die Masse, färbt sich dunkelbraun und entwickelt bei 140° lebhaft Ammoniak. Wenn die Gasentwicklung sich gemässigt hat, was in der Regel nach zweistündigem Erhitzen der Schmelze auf 160 bis 180° C. eingetreten ist, wird die Masse nach dem Erkalten mit siedendem Wasser extrahirt. Dabei geht der grösste Theil in Lösung, und nur geringe Mengen dunkler, harziger Producte bleiben zurück. Aus der wässerigen Lösung scheiden sich beim Abkühlen roth gefärbte flockige Krystallmassen aus, welche, aus Benzol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, schliesslich in Form kleiner farbloser Krystallnadeln erhalten werden, die meist flockenförmig verwachsen sind. Der Schmelzpunkt der Carbonylverbindung liegt bei 150·5—151° C. (uncorr.) Die Substanz wird von den meisten Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Essigäther sehr leicht aufgenommen.

Die Analysen und die Äthoxylbestimmung ergaben die für die Carbonylverbindung $C_7H_4NO_2(OC_2H_5)$ beweisenden Werthe.

I. 0·1002 *g* Substanz gaben 0·2214 *g* Kohlensäure und 0·0474 *g* Wasser.
II. 0·1839 *g* Substanz gaben 12·4 *cm*³ Stickstoff bei 745 *mm* und 18·4° C.
III. 0·1928 *g* Substanz gaben 0·2479 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	60·25	—	—	60·33
H	5·25	—	—	5·03
N	—	7·63	—	7·82
OC_2H_5	—	—	24·73	25·14

Aus diesen Resultaten geht unzweifelhaft hervor, dass die als α-Ortho-Nitroso-Resorcinmonoäthyläther, beziehungsweise als α-3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrat bezeichneten Verbindungen die Nitroso-, respective die Amidogruppe in der Ortho-Stellung zur Hydroxylgruppe enthalten.

Digitized by Google

β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Dieses Product ist in den aus *A* gewonnenen Krystallfractionen, welche den Schmelzpunkt 100—110° zeigen, in überwiegender Menge enthalten. Zur Isolirung habe ich dieselben zunächst aus Benzol wiederholt umkrystallisirt, um Reste der früher beschriebenen α-Verbindung davon zu trennen, und schliesslich konnte aus der so vorgereinigten Masse durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Äther der β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther rein und von constantem Schmelzpunkt erhalten werden. Derselbe bildet dann gelb gefärbte feine Nadeln, welche sich zu korallenartigen Aggregaten aneinander lagern. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 102° C. (uncorr.). Der α- und der β-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sind auch durch ihre differente Löslichkeit unterschieden. Während das α-Derivat, wie angegeben wurde, in Alkohol, Benzol, Äther verhältnissmässig schwerer löslich ist, wird die β-Verbindung von diesen Solventien mit Leichtigkeit aufgenommen. Auch das β-Product gibt die Liebermann'sche Farbreaction.

Die im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachte Verbindung gab bei der Analyse Werthe, welche mit den aus der Formel $C_6H_3(NO)(OH)(OC_2H_5)$ gerechneten gut übereinstimmten.

I. 0·1556 *g* Substanz gaben 0·3269 *g* Kohlensäure und 0·0784 *g* Wasser.
II. 0·1242 *g* Substanz gaben 8·7 *cm*³ Stickstoff bei 14° C. und 747·2 *mm*.
III. 0·1876 *g* Substanz gaben 0·2540 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57·29	—	—	57·48
H	5·59	—	—	5·39
N	—	8·09	—	8·38
OC_2H_5	—	—	26·01	26·95

Für die gegebene Formel sprechen auch die Analysen des Natrium- und des Silbersalzes.

Das Kalisalz des β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers, welches eine rothe Farbe besitzt, lässt sich seiner Löslichkeits-

Digitized by Google

verhältnisse wegen nicht so leicht rein herstellen wie dasjenige der α-Verbindung. Daher bin ich auf eine nähere Untersuchung desselben nicht eingegangen, sondern habe das

Natriumsalz analysirt, welches sich nach Zugabe von Natriumäthylat zur heissen concentrirten alkoholischen Lösung des β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläthers sehr bald in Form eines dunkelrothen krystallinischen Pulvers abscheidet. Die Natriumbestimmung, für welche die Substanz aus Alkohol umkrystallisirt worden war, ergab:

0·2181 *g* Substanz gaben 0·0856 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·70	12·16

Silbersalz. Auf Zugabe von Silbernitrat zur wässerigen Lösung des Natriumsalzes scheidet sich ein rothbrauner krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Waschen und Trocknen bei der Silberbestimmung einen Werth ergab, welcher auf die Formel $C_6H_3(OC_2H_5)(OAg)(NO)$ stimmte.

0·2211 *g* Substanz gaben 0·0865 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Ag	39·12	39·42

Quecksilberchlorid erzeugte in der wässerigen Lösung des Natriumsalzes wieder eine kirschrothe Fällung. Auch die Salze der β-Verbindung lieferten bei der Einwirkung von Jodäthyl weder eine Äthenylverbindung, noch einen Diäthyläther.

Durch Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure lässt sich die Verbindung in das

β-3-Äthoxy-Ortho-Amidophenolchlorhydrat

verwandeln. Zu diesem Ende habe ich wieder die alkoholische Lösung des Körpers in der früher angegebenen Weise mit Zinnchlorür und Salzsäure versetzt. Die Reactionserscheinungen waren gleich den früher beschriebenen. Auch die Aufarbeitung

Digitized by Google

wurde analog durchgeführt. Ich erhielt schliesslich nach dem Abdestilliren der entzinnten Lösung im Vacuum bei entsprechender Concentration farblose prismatische Krystalle, die sich ebenfalls beim Liegen an der Luft violett färbten. In Wasser, Alkohol, sowie in verdünnter Salzsäure ist die Substanz leicht, schwierig dagegen in concentrirter Salzsäure löslich. Während die wässerige Lösung der α-Verbindung durch Eisenchlorid roth gefärbt wird, verändert sich diejenige der β-Verbindung durch dieses Reagens nicht. Weitere Unterschiede liegen im Verhalten gegen Kalilauge und Ammoniak, die beide in der Lösung des α-Productes eine braune Färbung hervorrufen, während Kalilauge die Lösung des β-Derivates roth färbt, Ammoniak aber aus ihr die freie Base in Form eines flockigen, anfangs weissen Niederschlages abscheidet.

Zur Analyse habe ich die Substanz aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt und im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht. Die erhaltenen Zahlen rechtfertigen die Formel $C_6H_3(OH)(OC_2H_5)NH_2.HCl$.

I. 0·1551 *g* Substanz gaben 0·2873 *g* Kohlensäure und 0·0860 *g* Wasser.
II. 0·1246 *g* Substanz gaben 0·0965 *g* Chlorsilber.
III. 0·1701 *g* Substanz gaben 0·2071 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50·51	—	—	50·66
H	6·16	—	—	6·31
Cl	—	19·16	—	18·73
OC_2H_5	—	—	23·41	23·74

Auch diese Verbindung charakterisirt sich als Ortho-Derivat, da sie bei der Einwirkung von Harnstoff in ziemlich glatter Weise in das

β-3-Äthoxy-Carbonyl-Ortho-Amidophenol

übergeht. Das Amidoproduct und der Harnstoff wurden in der für das α-Carbonylderivat beschriebenen Weise verschmolzen, und auch die Aufarbeitung des Reactionsproductes geschah entsprechend den dort gemachten Angaben. Die aus der

Digitized by Google

Schmelze endlich isolirte und gereinigte Carbonylverbindung bildet weisse Krystallnadeln, die den constanten, bei 125° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besitzen.

Eine Stickstoffbestimmung spricht für die Formel $C_9H_9O_3N$.

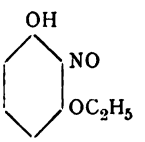
0·1127 *g* Substanz gaben 8·0 *cm*³ Stickstoff bei 20° C. und 745·5 *mm*.

In 100 Theilen:

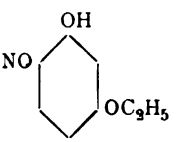
	Gefunden	Berechnet
N	7·96	7·83

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther kann zu zwei, nach den Formeln

I.

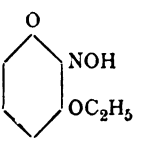


II.

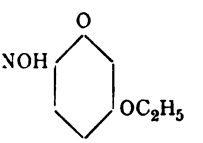


zusammengesetzten Ortho-Nitrosoproducten führen, beziehungsweise können sich diese Verbindungen in die entsprechenden Oxime

III.



IV.



umlagern. Physikalische Isomerien, etwa wie sie Henrich[1] beim Mononitrosoorcin beobachtete, sind ausgeschlossen, da bei einer Äthoxylgruppe eine Tautomerie nicht möglich ist.

Die Frage, ob meine Substanzen als Oxime oder als wahre Nitrosokörper aufzufassen sind, hätte sich durch die Reduction der äthylirten Producte erschliessen lassen. Da aber die Einführung eines zweiten Äthylrestes in meine Substanzen nicht gelang, konnte eine Erledigung dieser Frage nicht erzielt

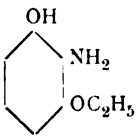
[1] Monatshefte für Chemie, 18, 142.

Digitized by Google

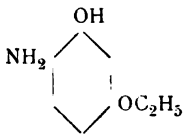
werden. Der Umstand, dass Diäthyläther nicht erhalten werden konnten, scheint vielleicht dafür zu sprechen, dass die durch Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Producte als Nitrosoverbindungen zu bezeichnen sind.

Die aus den Nitrosoverbindungen, beziehungsweise Oximen durch Reduction gewonnenen Amidoderivate müssen die Formeln

V.



VI.



besitzen. Beide Reductionsproducte haben demnach die Fähigkeit, Carbonylverbindungen zu bilden. Da meine Producte thatsächlich isomere Carbonylderivate lieferten, ist der Beweis erbracht, dass dieselben wirklich Ortho-Verbindungen darstellen.

Eine endgiltige Entscheidung, welche von den Formeln I und II dem α-, respective dem β-Product zuzuschreiben ist, hätte sich durch Überführung des Amidorestes in die Hydroxylgruppe erzielen lassen. Ein nach der Formel I zusammengesetztes Product musste nach Diazotirung und durchgeführter Hydrolyse einen Pyrogallolmonoäthyläther liefern, während eine nach Formel II constituirte Verbindung einen Oxyhydrochinonmonoäthyläther geben musste. Die Versuche, die ich in dieser Richtung anstellte, ergaben leider kein positives Resultat, da die Amidoproducte von Nitriten unter Abscheidung harziger Massen total zersetzt wurden. Ebenso negativ blieb ein Versuch, den Ersatz der Amidogruppe durch Einwirkung von Wasser (im Autoclaven) herbeizuführen.

Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther.

Die mit *A* bezeichnete Partie gab, wie im Vorstehenden mitgetheilt wurde, an Benzol den α- und den β-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther ab, während eine krystallinische braun gefärbte Masse ungelöst zurückblieb, welche fast ausschliesslich den Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther enthielt. Zur Reinigung wurde dieser Theil in absolutem Alkohol gelöst. Nach der

Digitized by Google

Behandlung mit Thierkohle hatte die Lösung eine hellgelbe Farbe und schied bei entsprechender Concentration schon in der Wärme ein lichtcitronengelb gefärbtes Krystallpulver aus. Die abgesaugte Ausscheidung wurde noch wiederholt aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

So dargestellt bildet die Substanz ein Haufwerk von hellcitrongelb gefärbten, glanzlosen, nadelförmigen Krystallen, welche in Wasser, Äther, Benzol nahezu unlöslich sind und auch von siedendem Alkohol nur schwer aufgenommen werden. Beim Erhitzen im Capillarrohr färbt sich die Verbindung bei circa 160—170° dunkel, bei 210° ist totale Zersetzung eingetreten, ohne dass Schmelzen erfolgte. Auch die Para-Verbindung zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Dieser Nitrosoresorcinmonoäthyläther scheint identisch zu sein mit jenem Product, das Aronheim[1] und später Kraus[2] bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcindiäthyläther erhalten haben. Die Entstehung dieses Körpers kann dabei nur in der Weise erfolgt sein, dass bei Einwirkung von Nitriten auf den Resorcindiäthyläther bei Gegenwart von Salzsäure, wie dies Kraus vorgenommen hat, eine partielle Verseifung eingetreten ist, oder es hat der bei der Nitrosirung verwendete Diäther den Monoäther enthalten, wie dies bei Aronheim nach der Darstellungsart wahrscheinlich der Fall war, zumal nach meinen Erfahrungen bei der Äthylirung von Resorcin niemals ein einheitliches Product entsteht. Die Farbe und die Löslichkeitsverhältnisse meiner Verbindung, vor Allem aber der Umstand, dass sie sich, ohne zu schmelzen, beim Erhitzen zersetzt, entsprechen ganz den Eigenschaften, die von Aronheim und Kraus angegeben werden.

Die Analysen ergeben die mit der Formel $C_6H_3(NO)(OH).(OC_2H_5)$ in Übereinstimmung stehenden Werthe.

I. 0·1309 *g* Substanz gaben 0·2753 *g* Kohlensäure und 0·0659 *g* Wasser.

II. 0·1631 *g* Substanz gaben 11·9 cm^3 Stickstoff bei 13·5° C. und 748·4 *mm*.

III. 0·0824 *g* Substanz gaben 0·1196 *g* Jodsilber.

[1] Berl. Ber., 12, 30.

[2] Monatshefte für Chemie, 12, 373.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	57·35	—	—	57·48
H	5·59	—	—	5·39
N	—	8·47	—	8·38
OC_2H_5	—	—	27·91	26·95

Natriumsalz. Die heisse concentrirte alkoholische Lösung des Para-Nitrosoproductes gibt auf Zusatz von Natriumäthylat eine in graugrünen Krusten krystallisirende Natriumverbindung, die sich an der Luft hellgrün, endlich rosenroth färbt, bei 100° getrocknet aber wieder die ursprüngliche Farbe annimmt.

Die Natriumbestimmung ergab:

0·2105 *g* Substanz gaben 0·0803 *g* Natriumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
Na	12·36	12·16

Die wässerige Lösung des Natriumsalzes gibt mit Silbernitrat einen orangegelben, sehr lichtempfindlichen Niederschlag, mit Quecksilberchlorid eine kirschrothe Fällung.

Dieses Nitrosoproduct kann durch reducirende Agentien in das

3-Äthoxy-4-Amidophenolchlorhydrat

übergeführt werden. Auch hier wurde die salzsaure Lösung des Zinnchlorürs mit Vortheil als Reductionsmittel verwendet. Die Darstellung und die Reinigung des Productes habe ich in der früher beschriebenen Weise vorgenommen, und ich erhielt beim Abdampfen der salzsäurehältigen Lösung im Vacuum grosse, glänzende, farblose Nadeln, die an der Luft violett werden und in höherer Temperatur, ohne zu schmelzen, sich zersetzen. Durch Eisenchlorid wird die wässerige Lösung violett gefärbt. In besonders schön ausgebildeten prismenförmigen Krystallen kann man die Verbindung erhalten, wenn man die Lösung in ganz verdünnter Salzsäure über Kalk und Schwefelsäure im Exsiccator abdunsten lässt. Herr Hofrath v. Lang

Digitized by Google

hat die Güte gehabt, eine krystallographische Untersuchung vorzunehmen. Er theilt darüber Folgendes mit:

»Die Krystalle gehören in das rhombische System; beobachtet wurden die Flächen 100, 010, 001, 110 und 011. Letztere Fläche wurde nur einmal ganz untergeordnet gefunden und konnte nur näherungsweise gemessen werden, so dass die Elemente

$$a : b : c = 0{\cdot}8616 : 1 : 0{\cdot}5899,$$

was das Verhältniss $b : c$ betrifft, unsicher bleiben.«

Es sei mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für seine Liebenswürdigkeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Für die Analysen habe ich die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebracht.

I. 0·1773 *g* Substanz gaben 0·3284 *g* Kohlensäure und 0·1035 *g* Wasser.
II. 0·1891 *g* Substanz gaben 0·1473 *g* Chlorsilber.
III. 0·1801 *g* Substanz gaben 0·2241 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I	II	III	
C	50·51	—	—	50·66
H	6·48	—	—	6·31
Cl	—	19·33	—	18·73
OC_2H_5	—	—	23·93	23·74

Dass diese Verbindung thatsächlich als ein Para-Derivat zu bezeichnen ist, wird erstens durch den Umstand, dass dieselbe bei der Einwirkung von Harnstoff keine Carbonylverbindung liefert, wahrscheinlich gemacht und zweitens durch die Thatsache bewiesen, dass sie bei der Oxydation mit Natriumdichromat Äthoxychinon bildet.

Bei der Einwirkung von Harnstoff, die ich in ganz analoger Weise wie früher durchgeführt habe, tritt bei 140° zwar Ammoniakentwicklung ein, die Schmelze färbt sich sehr dunkel, doch konnten bei ihrer Aufarbeitung charakterisirbare Producte nicht erhalten werden, da totale Zersetzung eingetreten war.

Digitized by Google

Einwirkung von Natriumdichromat.

Will und Pukall[1] haben durch Oxydation des Amidodiäthylresorcins das bei 117° schmelzende Äthoxychinon erhalten. Bei gleicher Behandlung des Monoäthylamidoresorcins hingegen entstanden nur geringe Spuren eines chinonartigen Productes. Ich habe einen Oxydationsversuch meines Para-Amidoderivates nach den für das Amidodiäthylresorcin vorgefundenen Angaben mit Natriumdichromat ausgeführt. Schliesslich konnte ich der braun gefärbten Reactionsflüssigkeit mit Äther eine krystallisirende Substanz entziehen, welche nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin den Schmelzpunkt 107° C. zeigte und alle Eigenschaften des von Will und Pukall beschriebenen Äthoxychinons besass, so dass ich trotz der Schmelzpunktsdifferenz von 10° die Körper für identisch halte. Die Menge der Substanz, die mir zur Verfügung stand, war leider nicht genügend, um damit eine Analyse auszuführen.

Will und Pukall haben auch ein Monoäthylamidoresorcin beschrieben, welches nach seiner Entstehung die Amidogruppe in der Para-Stellung zur Hydroxylgruppe enthält und daher mit meiner Substanz identisch sein muss. Dasselbe kann aus seiner salzsauren Verbindung durch Natriumcarbonat in Form einer schwach bräunlich gefärbten krystallinischen Masse erhalten werden, die bei 148° C. schmilzt. Da aber der Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther in geringster Menge bildet, habe ich auch nicht jene Quantitäten des Reductionsproductes herstellen können, um ausgedehntere Versuche mit demselben durchzuführen und direct seine Identität mit dem von Will und Pukall dargestellten Präparat nachzuweisen.

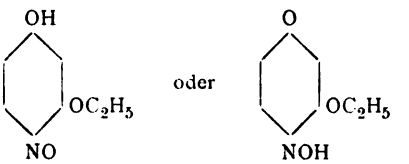
Da aus dem Resorcinmonoäthyläther nur ein Para-Nitrosoproduct entstehen kann, muss meine Substanz nach der Formel

---

[1] Berl. Ber., 20, 1132.

Digitized by Google

VII. VIII.



constituirt sein. Ob die Verbindung als Oxim oder als wahres Nitrosoproduct aufzufassen ist, konnte nicht entschieden werden.

Untersuchung von *B*.

Diese zweite Krystallausscheidung enthielt neben dem unschmelzbaren Para-Nitrosoresorcinmonoäthyläther und dem bei 133·5° C. schmelzenden α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther noch eine Substanz vom Schmelzpunkt 176° C. Zur Gewinnung derselben wird die Partie *B* wiederholt (circa viermal) mit Wasser ausgekocht, wobei endlich nur das rohe Para-Derivat ungelöst zurückbleibt, um in der oben angegebenen Weise gereinigt zu werden. Die wässerigen Lösungen scheiden beim Abkühlen röthlichgelbe flockige Krystallmassen ab, die gesammelt, getrocknet und in Benzol aufgenommen werden. Aus der heissen concentrirten Lösung krystallisirte beim Abkühlen hauptsächlich das Product, welches den Schmelzpunkt 176° C. zeigt (α), während der α-Ortho-Nitrosoresorcinmonoäthyläther sich erst aus der eingeengten Lauge abschied. Beide Substanzen wurden zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Bevor ich die Beschreibung und die Untersuchung des bei 176° schmelzenden Productes vornehme, will ich noch die Aufarbeitung der

Fraction *C*

besprechen. In dieser ist die Substanz mit dem Schmelzpunkt 176° (α) in prävalirender Menge enthalten, daneben finden sich das α-Ortho- und das Para-Nitrosoderivat. Obwohl die Trennung im grossen Ganzen hier analog der unter *B* beschriebenen geschieht, empfiehlt es sich doch, diese Ausscheidung für sich aufzuarbeiten, da dieselbe auch amorphe harzige Producte in ansehnlichen Mengen enthält.

Digitized by Google

Hinsichtlich der Ausbeute habe ich anzuführen, dass bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Resorcinmonoäthyläther das α-Ortho-Product in überwiegender Quantität entsteht; in geringerer Menge bildet sich die β-Verbindung, das Para-Derivat und die bei 176° C. schmelzende Substanz treten nur in untergeordnetem Masse auf. Bei Verarbeitung von 75 *g* Resorcinmonoäthyläther erhielt ich 32 *g* reinen α-Ortho-Nitroso-resorcinmonoäthyläther, 18 *g* vom β-Product, 9 *g* von der Para-Verbindung und etwa 8 *g* von der bei 176° schmelzenden Substanz.

Untersuchung der bei 176° schmelzenden Verbindung.

Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf den Resorcinmonoäthyläther bildet sich ausser den drei beschriebenen theoretisch möglichen Nitrosoproducten, beziehungsweise Oximen noch ein vierter Körper, der bei 176° schmilzt. Diese Substanz, von der ich Sicheres eigentlich nicht ermitteln konnte, entsteht in wechselnden Quantitäten. Lässt man nach beendetem Eintragen des Natriumnitrits in den Resorcinmonoäthyläther die Masse längere Zeit stehen, ohne die schon ausgeschiedenen Krystalle zu entfernen, wie ich es in der Vorschrift erwähnt habe, so bildet sich dieser Körper in grösserer Menge. Filtrirt man aber die erste Ausscheidung gleich, so erfolgt seine Bildung erst in der Lauge in geringer Quantität.

Die mit α bezeichnete Partie wird zur weiteren Reinigung aus siedendem Alkohol so lange unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant ist. Dadurch erhält man die Verbindung in seidenglänzenden, grünlichgelben, lockeren Nadeln, welche, ohne Zersetzung zu erleiden, sich bei 176° C. (uncorr.) verflüssigen. Die Substanz ist in siedendem Wasser schwer, leichter in Alkohol, Äther, Benzol und Essigäther löslich; ebenso wird sie von verdünnten Alkalien aufgenommen. Sie gibt, mit Phenol und Schwefelsäure behandelt, die Liebermann'sche Reaction.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

Digitized by Google

I. 0·1498 *g* Substanz gaben 0·3307 *g* Kohlensäure und 0·0934 *g* Wasser.
II. 0·1561 *g* Substanz gaben 0·3453 *g* Kohlensäure und 0·0952 *g* Wasser.
III. 0·1418 *g* Substanz gaben 0·3154 *g* Kohlensäure und 0·0886 *g* Wasser.
IV. 0·1989 *g* Substanz gaben 14·0 *cm*³ Stickstoff bei 16·2° C. und 753·4 *mm*.
V. 0·1363 *g* Substanz gaben 0·1954 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	60·21	60·32	60·66	—	—
H	6·93	6·77	6·94	—	—
N	—	—	—	8·50	—
OC_2H_5	—	—	—	—	27·58

Diese Zahlen stehen mit jenen, die aus den Formeln $C_{16}H_{18}N_2O_5$ und $C_{16}H_{20}N_2O_5$ gerechnet werden, in naher Übereinstimmung.

In 100 Theilen:

	$C_{16}H_{18}N_2O_5$	$C_{16}H_{20}N_2O_5$	Gef. Mittel
C	60·38	60·00	60·44
H	5·66	6·25	6·85
N	8·80	8·75	8·50
OC_2H_5	28·30	28·12	27·56

Gegen diese Formeln sprechen die directen Moleculargewichtsbestimmungen, die ich einerseits durch Bestimmung der Gefrierpunktserniedrigung der phenolischen, anderseits durch Bestimmung der Siedepunktserhöhung der ätherischen Lösung vorgenommen habe, bei welchen ich zwischen 170 und 190 liegende Werthe erhielt.

Da aber das Moleculargewicht der vorliegenden Verbindung vielleicht nach den eingeschlagenen Methoden nicht bestimmbar ist, liegt die Möglichkeit vor, dass die Verbindung doch nach einer der beiden angegebenen Formeln zusammengesetzt ist und etwa in analoger Weise constituirt ist wie das Resazurin, das zuerst Weselsky[1] aus Resorcin bei Einwirkung von salpetrigsäurehältiger Salpetersäure erhalten hat, oder das Resorufin, in welches Resazurin in schwefelsaurer Lösung

[1] A. 162, 273 und Monatshefte für Chemie, 1, 891.

Digitized by Google

übergeht. Nietzky[1] hat dann gezeigt, dass sich Resorufin auch durch Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin bildet. Die Entstehung der bei 176° schmelzenden Verbindung könnte also in der Weise erfolgen, dass sich der Nitrosoresorcinmonoäthyläther mit einem weiteren Molekül Resorcinmonoäthyläther condensirt und dieses Zwischenproduct endlich neuerdings nitrosirt wird.

Die verhältnissmässig geringe Quantität dieses Körpers, die mir zur Verfügung stand, ermöglichte mir nicht eine Entscheidung über seine Constitution zu treffen. Ich will nur noch hervorheben, dass sich die Verbindung mit Zinnchlorür reduciren lässt und ein gut krystallisirtes, farbloses, gegen Luft ziemlich unempfindliches Chlorhydrat liefert. Dasselbe gab bei den Analysen Zahlen, die sich auf ein Reductionsproduct eines Körpers $C_{16}H_{20}N_2O_5$ oder $C_{16}H_{18}N_2O_5$ nicht beziehen liessen. Bestimmt aber ist diese Substanz mit keinem der drei beschriebenen Äthoxy-Amidophenolchlorhydrate identisch. Diese Resultate weisen vielleicht darauf hin, dass das Product α trotz seines constanten Schmelzpunktes nicht einheitlich zusammengesetzt war, und es würde einer späteren Untersuchung vorbehalten sein, die Constitution dieses Körpers festzustellen.

Endlich erfülle ich gerne die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel, für die ausserordentliche Güte, mit der er meine Untersuchungen durch Rath und That förderte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

[1] Berl. Ber., 22, 3020; Berl. Ber., 24, 3366.

Digitized by Google

Über das γ-Amino-α-β-Propylenglykol

von

K. Chiari.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

So ausgedehnt bereits die Kenntniss der Aminoalkohole und ihrer Derivate ist, so dürftig ist die der Aminoglykole, von welchen zur Zeit kein einziger Repräsentant beschrieben ist. Zwar wollten Berthelot und Luca[1] durch Einwirkung von Ammoniak auf das Monochlorhydrin das salzsaure Salz des Glycerinamins (Aminopropylenglykols) erhalten haben, von welchem jedoch Hanriot[2] später nachwies, dass dasselbe nicht die Constitution besitzt, die Berthelot und Luca angenommen haben, sondern aller Wahrscheinlichkeit nach als Gemenge von Salmiak und einem Condensationsproduct ($C_6H_{12}O_4$) zu betrachten ist. Wohl aber sind eine Anzahl von Derivaten beschrieben, die von Aminoglykolen deriviren, wie das Trimethylglycerammoniumchlorid, welches von V. Meier und gleichzeitig von Liebreich[3] durch Anlagerung von Trimethylamin an Monochlorhydrin dargestellt wurde, ferner das γ-Dimethyl- und γ-Diäthylaminopropylenglycol, welche Roth[4] aus Dimethyl,- respective Diäthylamin und Monochlorhydrin erhielt. Endlich will ich noch hervorheben, dass Claus[5] bei Einwirkung von Ammoniak auf das Dichlorhydrin neben einem gummiartigen Körper, dem Chlorhydrinimid ($C_{12}H_{27}N_3Cl_2O_4$),

[1] Annales de Chimie et Physique (3), 52. Bd., S. 433.
[2] Annales de Chimie et Physique (5), 17. Bd., S. 94—96.
[3] Berl. Ber., II, S. 168.
[4] Berl. Ber., XV, S. 1153.
[5] Ann. 168, S. 40.

Digitized by Google

die Salzsäureverbindungen zweier Basen, des Glycidamins und des Diamidohydrins gewann. Der Verlauf der Reaction war von den Mengenverhältnissen der Substanzen abgängig.

Da bei der Einwirkung von Ammoniak auf Monchlorhydrin ein ähnlich complexer Vorgang eintreten kann, wie dies auch aus der Arbeit von Berthelot und Luca hervorgeht, so habe ich versucht, von dem β-γ-Bibrompropylamin ausgehend, zu einem Aminoglykol, dem γ-Amino-α·β-Propylenglykol zu gelangen. Das β-γ-Bibrompropylamin, welches sich nach Henry[1] durch Anlagerung von Brom an das salzsaure Allylamin bildet und aus dem Chlorid durch Alkalien abgeschieden werden kann, ist nach seinen Angaben ein sehr zersetztliches Product, das sich schon beim längeren Stehen in eine harzige Masse verwandelt. Es war daher nicht zu erwarten, dass ich, von dieser Verbindung aus das erwähnte Ziel erreichen werde, und darum habe ich zunächst aus dem Acetylallylamin durch Addition von Brom ein Acetyl-β-γ-Dibrompropylamin darzustellen versucht, um dieses durch Einwirkung von Wasser im Sinne der Gleichung:

$$CH_2Br.CHBr.CH_2.NH(C_2H_3O)+3H_2O = CH_2OH.CHOH.CH_2NH_2+C_2H_4O_2+2HBr$$

in das γ-Amino-α-β-Propylenglykol umzuwandeln. Thatsächlich vollziehen sich diese Reactionen ausserordentlich glatt, so dass ich leicht grössere Quantitäten des Aminoglykols gewinnen konnte, und ich will in der Folge über die Darstellung der einzelnen Producte berichten.

Acetylallylamin.

Man erhält diesen, bisher noch nicht beschriebenen Körper leicht, wenn man in Allylamin durch einen Scheidetrichter die dreifache Menge Essigsäureanhydrid allmälig eintropfen lässt: da die Reaction aber sehr heftig ist, so muss gut mit Eis gekühlt werden. Sowie schliesslich die ganze Anhydridmenge eingetragen ist, erhitzt man die Masse noch während einer Stunde auf 100° C. am Rückflusskühler und destillirt hierauf im

[1] Berl. Ber., VIII, S. 399.

Digitized by Google

Vacuum bei der Temperatur des siedenden Wassers das überschüssige Essigsäureanhydrid ab. Es hinterbleibt ein dünnflüssiger, schwach gelblich gefärbter Rückstand, der nunmehr durch öfteres Destilliren im luftverdünnten Raume gereinigt wird. Nach mehrmaligem Fractioniren siedet derselbe unter dem Drucke von 17 *mm* constant bei 118—119° C. Das reine Acetylallylamin stellt eine dünnflüssige, schwach knoblauchartig riechende Flüssigkeit dar, die bei —20° C. zäh wird, aber nicht zur Krystallisation zu bringen ist; mit Wasser, Alkohol und Äther mischt sie sich in jedem Verhältniss. Die Analysen ergaben Werthe, aus welchen sich die Formel $C_3H_5NH(C_2H_3O)$ rechnet.

I. 0·2354 *g* Substanz gaben 0·5386 *g* Kohlensäure und 0·1900 *g* Wasser.
II. 0·2300 *g* Substanz gaben 0·5056 *g* Kohlensäure und 0·1900 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C	60·24	59·96	60·60
H	8·96	9·17	9·09

Eine directe Acetylbestimmung, welche ich nach der Methode von Wenzel[1] ausgeführt habe, ergab Werthe, die für eine Monoacetylverbindung beweisend sind.

0·3244 *g* Substanz gaben nach der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) ein Destillat, welches 33·2 cm^3 Kalilauge (zehntelnormal) zur Neutralisation erforderte. Das entspricht 0·1427 *g* C_2H_3O.

In 100 Theilen:

	Berechnet
C_2H_3O .....44·01	43·43

Das Acetylallylamin liefert keine Salze, es scheint vielmehr, dass bei der Einwirkung von Säuren, die in der Regel ziemlich heftig ist, unter Abspaltung von Essigsäure Salze des Allylamins gebildet werden.

Darstellung des Acetyl-β-γ-Dibrompropylamins.

Diese Verbindung kann nach der folgenden Vorschrift sehr leicht gewonnen werden. 50 *g* Acetylallylamin wurden

[1] Monatshefte für Chemie, 18, 659.

Digitized by Google

in ungefähr 150 *g* getrockneten Tetrachlorkohlenstoffs gelöst. Nachdem die Masse durch längeres Verweilen in Eis gut abgekühlt war, wurde in dieselbe eine Lösung von 81 *g* Brom in circa 100 *g* Tetrachlorkohlenstoff durch einen Scheidetrichter tropfenweise zufliessen gelassen. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig. Das Brom verschwindet augenblicklich, und erst gegen das Ende der Reaction hin vergeht die gelbe Färbung, die durch die einfliessende Bromlösung verursacht wird, nicht mehr sofort, sondern erst nach wiederholtem Umschütteln. Schon während des Eintragens scheidet sich eine weisse, zähe, gummiartige Masse aus, die zum Schluss durch den kleinen Überschuss des verwendeten Broms eine schwach gelbliche Farbe annimmt.

Da das Bromadditionsproduct in kaltem Tetrachlorkohlenstoff fast unlöslich ist, erfolgt auch die Abscheidung nahezu quantitativ. Dieselbe zeigt erst nach 8—10 Tagen Neigung zur Krystallisation. Nach dem Abgiessen des Tetrachlorkohlenstoffs[1] wurde über die im Kolben befindliche klebrige Masse anhaltend gut getrocknete Luft geleitet, um die letzten Spuren des überschüssigen Broms zu verjagen. Nun wurde die Masse in absolutem Essigäther unter Erwärmen gelöst. Beim Stehen dieser farblosen Lösung im Vacuum über Öl und Schwefelsäure schieden sich nach circa 8—10 Tagen feine, zu Krusten verwachsene Krystalltafeln ab, die durch Absaugen von der dicklichen Mutterlauge getrennt wurden; letztere lieferte bei weiterem Stehen oder nochmaligem Auflösen der eingedunsteten Masse in Essigäther beim Concentriren weitere Mengen der Verbindung. Durch Umkrystallisiren der vereinten Ausscheidungen aus Essigäther erhält man endlich das Acetyl-β-γ-Dibrompropylamin in Form farbloser silberglänzender Blättchen, die den Schmelzpunkt 134° C. (uncorr.) zeigen. Die Verbindung ist nicht sehr beständig und färbt sich bei längerem Liegen rosenroth, dann braunviolett. Sie ist in Benzol, Äther, Ligroin ganz unlöslich, Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform nehmen sie in der Wärme etwas auf, in Alkohol und Wasser

[1] Der abgegossene Tetrachlorkohlenstoff enthält nur minimale Mengen des Bromadditionsproductes gelöst.

Digitized by Google

ist sie ausserordentlich leicht löslich, doch scheinen sich die Lösungen unter Abspaltung von Bromwasserstoff zu zersetzen. Das Acetyl-β-γ-Dibrompropylamin ist äusserst hygroskopisch. Die Analysen der im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz ergaben folgende Werthe.

I. 0·2270 *g* Substanz gaben 0·1744 *g* Kohlensäure und 0·0788 *g* Wasser.
II. 0·2090 *g* Substanz gaben 0 2820 *g* Bromsilber.
III. 0·2394 *g* Substanz gaben 0·3240 *g* Bromsilber.
IV. 0·1606 *g* Substanz gaben 0·2170 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.	IV.
C	20·97	—	—	—
H	3·88	—	—	—
Br	—	57·51	57·69	57·47

Diese Zahlen stimmen jedoch mit jenen, welche aus der Formel $CH_2Br—CHBr—CH_2.NH(C_2H_3O)$ berechnet sind, nicht überein, sondern weisen darauf hin, dass die Verbindung ein Molekül Krystallwasser enthält.

	$C_5H_9NBr_2O$	$C_5H_9NBr_2O+H_2O$	Gefunden im Mittel
C	23·17	21·66	20·97
H	3·48	3·96	3·88
Br	61·81	57·75	57·55

Ein Versuch, die Substanz bei höherer Temperatur zu trocknen oder das Krystallwasser direct zu bestimmen, war von keinem Erfolg begleitet, da die Verbindung beim Erhitzen schon unter 100° sich bräunt und theilweise zersetzt. Die Acetylbestimmung, welche ich ebenfalls mit einer im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebrachten Probe vornahm, bestätigte einerseits, dass ein Monoacetylproduct vorliegt, und anderseits stimmte der gefundene Werth wieder für die ein Molekül Krystallwasser enthaltende Verbindung.

0·2490 *g* Substanz gaben nach der Verseifung und Destillation mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) ein Destillat, das 8·5 cm^3 einer zehntelnormalen Kalilauge zur Neutralisation brauchte. Dies entspricht 0·03655 *g* Acetyl.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	$C_5H_9NOBr_2+H_2O$
C_2H_3O .....14·68	15·52

Das beschriebene Product lässt sich durch längere Einwirkung von Wasser ziemlich leicht unter Abspaltung von Essigsäure und Bromwasserstoff in das

γ-Amino-α-β-Propylenglykol

verwandeln. Zu diesem Ende wurden je 100 *g* des Bromadditionsproductes in circa 4 *l* Wasser gelöst und unter Rückfluss gekocht. Schon nach kurzer Zeit zeigt eine herausgenommene Probe starke Bromwasserstoffreaction beim Versetzen mit Silbernitrat oder Chlorwasser. Sowie eine Vermehrung des Niederschlages auf Zugabe von Silbernitrat nicht mehr eintritt, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist, destillirt man drei Viertel der Flüssigkeit, welche während des Kochens eine schwach bräunlichgelbe Farbe angenommen hat, ab. Der Destillationsrückstand wird nach dem Abkühlen mit aufgeschlämmtem Silberoxyd so lange geschüttelt, als in der Lösung Bromwasserstoffsäure nachzuweisen ist. In die vom Bromsilber rasch abfiltrirte Flüssigkeit wird zur Ausfällung des Silbers Schwefelwasserstoff eingeleitet. Nach dem Entfernen des Schwefelsilbers wird die Lösung im Vacuum völlig abdestillirt. Es hinterbleibt das γ-Amino-α-β-Propylenglykol als dicklicher, bräunlichgelb gefärbter Syrup, der noch etwas Essigsäure enthält. Die vollständige Entfernung letzterer ist ziemlich verlustbringend, man kann jedoch zu den später beschriebenen Reactionen das essigsäurehältige getrocknete Rohproduct verwenden. Um den Rückstand von der Essigsäure zu befreien, verwandelt man ihn durch Auflösen in der berechneten Menge Schwefelsäure in das Sulfat und destillirt neuerdings im Vacuum zur Trockne ab, löst wieder in wenig Wasser, destillirt nochmals und wiederholt diese Operationen so lange, bis eine Probe beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure keinen Essigsäuregeruch mehr zeigt. Das essigsäurefreie Sulfat lässt sich endlich durch Zugabe einer reinen concentrirten Ätzbarytlösung zersetzen. Die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit

Digitized by Google

wird durch Einleiten von Kohlensäure von dem eventuell vorhandenen Überschuss des Baryumhydroxyds befreit. Nach dem Abdestilliren der filtrirten Lösung des Aminoglykols erhält man dasselbe in Form eines äusserst hygroskopischen, zähflüssigen, nicht ohne Zersetzung destillirbaren Syrups, der noch eine schwach bräunlichgelbe Farbe besitzt. Er ist nur in Alkohol und Wasser leicht löslich, von den anderen Lösungsmitteln, wie Essigäther, Äther, Benzol, wird er nicht aufgenommen.

Die Lösung des Aminoglykols in verdünnten Säuren liefert beim Eindunsten äusserst zerfliessliche, nicht krystallisirende Salze. Sowohl die wässerige, als auch die alkoholische Lösung gibt, mit Salzsäure angesäuert, auf Zusatz von Quecksilberchlorid einen flockigen weissen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren bei Behandlung mit heissem Wasser unter Abscheidung braun gefärbter Öltröpfchen zersetzt wird. Auf Zugabe von Goldchlorid zu der Lösung des Chlorates findet schon nach sehr kurzer Zeit Reduction statt. Mit Platinchlorid erhält man ein krystallisirtes Doppelsalz. Ich habe eine Analyse dieses Glykols nicht ausgeführt, weil eine vollständige Entfärbung der Base durch Thierkohle nicht zu erzielen war und dieselbe trotz anhaltenden Trocknens im Vacuum ihrer Hygroskopicität wegen nicht von constantem Gewicht erhalten werden konnte. Dass aber die durch Hydrolyse des Bromadditionsproductes gewonnene Substanz wirklich als γ-Amino-α-β-Propylenglykol anzusprechen ist, wird durch die Analyse des krystallisirten Platindoppelsalzes, durch die charakteristischen, später zu beschreibenden Derivate und durch den Umstand bewiesen, dass die Verbindung bei Behandlung mit salpetriger Säure glatt in Glycerin übergeführt wird.

Chloroplatinat. Die mit Platinchlorid versetzte Lösung des Aminoglykols in concentrirter Salzsäure scheidet beim Stehen im Vacuum über Kalk und Schwefelsäure erst nach längerer Zeit (8—10 Tagen) krystallinische Massen ab, die sich allmälig so vermehren, dass das Ganze breiig erstarrt. Da sich die Krystalle ihrer Zerfliesslichkeit wegen von der Mutterlauge nicht abtrennen liessen, habe ich die ganze Masse mit Ätheralkohol (1:1) geschüttelt. Die Lösung, welche von dem öligen Rückstand abgegossen wurde, schied sehr bald beim

Digitized by Google

Stehen über Schwefelsäure goldgelbe glänzende Nadeln ab, die rasch abgesaugt und auf eine poröse Platte gebracht wurden. Diese Doppelverbindung ist ausserordentlich leicht in Wasser und Alkohol löslich. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 185° C. (uncorr.).

Die Platin- und Chlorbestimmung, die ich mit einer bei 100° zur Gewichtsconstanz getrockneten Probe vorgenommen habe, ergab Zahlen, die mit jenen, die aus der Formel $2(CH_2.OH—CH.OH—CH_2.NH_2+HCl)+PtCl_4$ gerechnet sind, in guter Übereinstimmung stehen.

0·175 *g* Substanz gaben 0·0570 *g* Platin und 0·2530 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

		Berechnet
Pt	32·57	32·70
Cl	35·77	35·88

Einwirkung von salpetriger Säure.

Versetzt man die gut gekühlte Lösung des Aminoglykols in verdünnter Salzsäure mit der der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.NH_2 \end{array} + HCl + NaNO_2 = NaCl + \begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.OH \end{array} + H_2O + N_2$$

entsprechenden Menge Natriumnitrit, so tritt beim Erwärmen am Wasserbad eine lebhafte Stickstoffentwicklung ein. Wird nun die Flüssigkeit nach beendeter Gasentwicklung im Vacuum zur Trockne abdestillirt, so kann dem Rückstand durch Alkohol das Reactionsproduct entzogen werden. Nach dem Verjagen des Alkohols erhielt ich einen schwach gelb gefärbten, dicken Syrup, den ich im Vacuum destillirt habe. Bei 16 *mm* Druck siedet die Substanz bei 150—160° C. und stellt eine farblose dickliche Flüssigkeit dar, die den süssen Geschmack und alle Eigenschaften des Glycerins besitzt. Da dieselbe beim Erwärmen mit primärem Kaliumsulfat reichlich Acroleïn gab, so ist das Product unzweifelhaft als Glycerin identificirt, und ich habe auf eine weitere Untersuchung desselben verzichtet.

Digitized by Google

Zur näheren Charakterisirung des Aminoglykols habe ich noch einige Derivate desselben dargestellt.

Äthyl-γ-Amino-α-β-Propylenglykol.

Roth[1] hat, wie schon erwähnt, durch Einwirkung von Diäthylamin auf Monochlorhydrin das Diäthylpropylglykolin erhalten. Dasselbe ist nach seiner Enstehungsweise eine Verbindung, die auch aus dem Aminopropylenglykol durch Ersatz der Wasserstoffatome der Aminogruppe durch Äthyl hervorgehen könnte. Ich habe, um nachzuweisen, ob dieser Körper durch Einwirkung von Jodäthyl auf meine Base ensteht, die alkoholische Lösung derselben mit circa dem dreifachen Überschuss an Jodäthyl anhaltend gekocht. Nach dem Abjagen des Alkohols und des überschüssigen Jodäthyls im Vacuum hinterblieb ein dicklicher, in Wasser leicht löslicher, jodhältiger Rückstand. Aus der Lösung konnte ein krystallisirtes Product nicht gewonnen werden. Ich habe daher durch Schütteln derselben mit frisch gefülltem Chlorsilber (solange, bis eine herausgenommene Probe auf Zugabe von Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Jodreaction mehr zeigte) die Verwandlung des Jodids in das Chlorid vorgenommen. Da aber auch diese Substanz nicht zur Krystallisation zu bringen war, habe ich die freie Base dadurch hergestellt, dass ich die wässerige Lösung mit Silberoxyd so lange vorsichtig versetzte, bis in einer filtrirten Probe weder Silber noch Chlor nachzuweisen war. Nach dem Abdestilliren der von Chlorsilber befreiten Lösung im Vacuum wurde ein bräunlichgelb gefärbter Rückstand erhalten, den ich durch Destillation im luftverdünnten Raume reinigte.

Nach wiederholtem Fractioniren ging unter dem Drucke von 18*mm* bei 141—142° C. eine farblose dickliche Flüssigkeit über, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich ist, von Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform hingegen nicht aufgenommen wird. Dieselbe löst sich in Säuren unter Erwärmen auf, doch konnten weder die Salze noch die Platin- oder Golddoppelverbindungen krystallisirt erhalten werden. Die Analyse

[1] Berl. Ber., XV, S. 1151.

Digitized by Google

zeigt, dass durch die Einwirkung von Jodäthyl unter den Verhältnissen, wie ich sie vornahm, nur der Ersatz eines Wasserstoffs der Aminogruppe durch den Äthylrest erfolgte, und demnach ist selbstverständlich die Verbindung nicht identisch mit der von Roth dargestellten.

0·1868 *g* Substanz gaben 0·3412 *g* Kohlensäure und 0·1980 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	49·84	50·00
H	11·77	11·66

Dass der Ersatz des Wasserstoffs durch den Äthylrest nicht in der Hydroxylgruppe stattgefunden hat, beweist der Umstand, dass eine nach der Methode von Zeisel ausgeführte Äthoxylbestimmung ein negatives Resultat ergab. Anderseits zeigt die nach Herzig vorgenommene Alkylbestimmung, dass die Äthylgruppe in die Aminogruppe eingetreten ist, und dass demnach der Verbindung die Formel

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \\ | \\ CH.OH \\ | \\ CH_2.NH(C_2H_5) \end{array}$$

zuzusprechen ist Die Bestimmung ergab zwar keine sehr genauen Zahlen, da das jodwasserstoffsaure Salz in der hohen Temperatur sich theilweise unzersetzt zu verflüchtigen scheint, zeigt aber doch eindeutig, dass die Verbindung ein Monoäthylderivat darstellt.

I. 0·2672 *g* Substanz gaben 0·3890 *g* Jodsilber.
II. 0·1465 *g* Substanz gaben 0·2280 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	I.	II.	Berechnet
C_3H_5	18·04	19·32	24·40

Diese Auffassung wird noch weiterhin durch die Bildung des

γ-Äthylamino-α-β-Propylenglykolacetats

erhärtet. Beim Eintragen des Äthylaminopropylenglykols in ungefähr die dreifache Menge Essigsäureanhydrid findet eine

Digitized by Google

ziemlich lebhafte Reaction statt. Erwärmt man nun noch die Flüssigkeit erst am Wasserbad, dann am Ölbad auf circa 138° und destillirt nach einer Stunde den Überschuss des Anhydrids im luftverdünnten Raume ab, so erhält man eine schwach gelb gefärbte dünnflüssige Masse, die nach mehrmaliger Rectification im Vacuum unter dem Drucke von 16 *mm* bei 189—190° unzersetzt destillirt. Das Acetylproduct stellt eine vollkommen farblose, geruchlose Flüssigkeit dar, die in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss löslich ist; Benzol, Äther und dergleichen nehmen es kaum auf. Die Analyse, vor Allem aber die Acetylbestimmung, ergab Werthe, welche die Richtigkeit der gegebenen Constitutionsformel

$$\begin{array}{l} CH_2.O.C_2H_3O \\ | \\ CH.O.C_2H_3O \\ | \\ CH_2.NH.C_2H_5 \end{array}$$

bestätigen.

0·2128 *g* Substanz ergaben 0·4118 *g* Kohlensäure und 0·1570 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C	52·78	53·20
H	8·20	8·37

0·2400 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit verdünnter Schwefelsäure (1:1) ein Destillat, welches 24·1 *cm*³ (zehntelnormaler) Kalilauge zur Neutralisation erforderte. Das entspricht 0·1036 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

		Berechnet
C_2H_3O	43·18	42·36

Aus den mitgetheilten Resultaten geht demnach unzweifelhaft hervor, dass das durch Hydrolyse des β-γ-Dibrompropylamins entstehende Product unbedingt als γ-Amino-α-β-Propylenglykol zu betrachten ist.

Schliesslich will ich noch einen Versuch beschreiben, der darauf abzielte, von dem Bromadditionsproduct des Allylamins durch Einwirkung von alkoholischem Kali zu einem Aminoallylen zu gelangen. Ich will gleich vorausschicken, dass diese

Digitized by Google

Verbindung nicht erhalten werden konnte, sondern dass dabei ein Product gebildet wird, welches nach der Formel $C_6H_{12}N_2O$ oder nach der Formel $C_6H_{11}NO_2$ zusammengesetzt zu sein scheint. Die Darstellung desselben wurde in folgender Weise vorgenommen. 100 *g* des Bromadditionsproductes wurden mit der der Gleichung:

$$C_3H_5Br_2.NH(C_2H_3O)+3KOH =$$
$$C_2H_3O_2K+2KBr+2H_2O+CH \equiv C-CH_2.NH_2$$

entsprechenden Menge Ätzkali in höchst concentrirter alkoholischer Lösung so lange gekocht, bis eine herausgenommene Probe neutrale Reaction zeigte. Während des Kochens entwickelten sich nicht unerhebliche Mengen von Ammoniak. Nach dem Abkühlen war eine reichliche Quantität von Bromkalium abgeschieden; dasselbe wurde abgesaugt und die Flüssigkeit im Vacuum abdestillirt. Der dunkelbraun gefärbte Rückstand besass eine zähflüssige Consistenz und enthielt noch immer ansehnliche Mengen von Bromkali und Kaliumacetat. Durch Digeriren der Masse mit getrocknetem Äther konnte eine kleine Quantität eines Körpers in Lösung gebracht werden. Derselbe bleibt nach dem Verjagen des Lösungsmittels als gelb gefärbtes Öl zurück, welches getrocknet und nach wiederholter Rectification im Vacuum endlich eine Substanz liefert, die unter dem Drucke von 16 *mm* bei 112—113° unzersetzt destillirt. Dieses Product stellt eine lichtgelbliche, ölige Flüssigkeit dar, welche einen schwachen Pyridingeruch besitzt. Es ist in Wasser, Alkohol und Benzol sehr leicht, in Äther etwas schwieriger löslich. Die Verbindung liefert Salze und Doppelsalze, die ihrer Zerfliesslichkeit wegen nicht krystallisirt erhalten werden konnten. Die Verbrennungen ergaben:

I. 0·1691 *g* Substanz gaben 0·3470 *g* Kohlensäure und 0·1255 *g* Wasser.
II. 0·1828 *g* Substanz gaben 0·3760 *g* Kohlensäure und 0·1380 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.
C	55·94	56·13
H	8·25	8·37

Digitized by Google

Diese Zahlen stimmen sowohl auf die Formel $C_6H_{12}N_2O$, als auf $C_6H_{11}NO_2$. Dieselben verlangen in 100 Theilen:

	$C_6H_{12}N_2O$	$C_6H_{11}NO_2$	Gefunden im Mittel
C	56·25	55·81	56·03
H	9·37	8·53	8·31

Die ausserordentlich geringe Ausbeute an diesem Product (aus 100 *g* des Bromadditionsproductes erhielt ich circa $1^1/_2$ *g* reiner Substanz) machte es mir unmöglich, eine Entscheidung über die Formel und die Constitution dieses Körpers vorzunehmen. Ich will nur noch hervorheben, dass die Verbindung bei Einwirkung von Zinn und Salzsäure nach entsprechender Aufarbeitung des Reactionsproductes eine Base liefert, deren krystallisirtes Platindoppelsalz einen Platingehalt ergab, der auf Propylamin hinweist.

Am Schlusse meiner Arbeit erfülle ich noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel, für die Liebenswürdigkeit, mit der er meine Untersuchungen mit Rath und That unterstützte, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über o-Phenylbenzaldehyd

von

Richard Fanto.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Der von Kühling[1] durch Einwirkung von Acetylchlorid auf *p*-Nitrophenylnitrosoaminnatrium und Benzaldehyd gewonnene *p*-Nitrophenylbenzaldehyd ist zur Zeit der einzige bekannte, von einer Biphenylcarbonsäure derivirende Aldehyd.

Da nun die Aldehyde der aromatischen Säuren sich durch ihre vielfältige Reactionsfähigkeit auszeichnen, so schien es nicht unwichtig, einen Weg zur Darstellung der Diphenylaldehyde zu finden, da auch von diesen Körpern anzunehmen war, dass sie zur Bildung einer Reihe interessanter Verbindungen sich eignen würden.

Von den verschiedenen Methoden, die ich zur Gewinnung der Diphenylaldehyde in Anwendung brachte, war nur die Destillation der Kalksalze mit Calciumformiat von Erfolg begleitet; aber auch dabei wurden nur verhältnissmässig geringe Mengen der betreffenden Substanz gebildet, so dass ich den ursprünglich gefassten Untersuchungsplan wesentlich einschränken musste.

Ich habe meine Versuche mit der verhältnissmässig leicht zu beschaffenden *o*-Phenylbenzoësäure begonnen und will in der nachstehenden Mittheilung zunächst über die Erfahrungen, die ich über den *o*-Phenylbenzaldehyd gesammelt habe, berichten.

[1] B. 28, 525.

Digitized by Google

Die *o*-Phenylbenzoësäure wurde nach den Angaben von Graebe und Rateanu[1] durch Verschmelzen von Fluorenon mit Ätzkali erhalten. Bei der Darstellung des Fluorenon durch Oxydation von käuflichem Fluoren mit Kal. bichrom. habe ich eine Erfahrung gemacht, die mir der Mittheilung werth scheint. Führt man die Oxydation so wie Graebe und Rateanu angeben, mit Kal. bichrom. und reinem Eisessig aus, so geht die Reaction nicht glatt vor sich, da dabei eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Chromverbindung des Fluorenons entsteht. Dieselbe besitzt eine grüne Farbe und wird erst durch anhaltende Behandlung mit heisser Salzsäure unter Abscheidung von Fluorenon zerlegt.

Man kann der Bildung dieser Metallverbindung vorbeugen wenn man dem Eisessig eine geringe Quantität (10%) Schwefelsäure zusetzt. Beim Einhalten dieser Vorsichtsmassregel vollzieht sich die Reaction rascher und die Ausbeute wird eine bessere.

Behufs Gewinnung des *o*-Phenylbenzaldehydes wurde die mehrmals umkrystallisirte, aus Fluorenon hergestellte *o*-Phenylbenzoësäure in das Kalksalz verwandelt und mit der fünffachen Gewichtsmenge Calciumformiat auf das Innigste vermischt. Dieser grosse Überschuss von Calciumformiat ist unbedingt nothwendig, da bei Verwendung geringerer Quantitäten die Ausbeute an Aldehyd auf ein Minimum sinkt. Die Destillation des Gemisches dieser Kalksalze habe ich in einer ter Mer'schen Retorte, die mit einer Kugelvorlage und einem Rückflusskühler verbunden war, vorgenommen.

Da bei der Destillation eine stürmische Gasentwicklung (H, CO) stattfand, so mussten die nicht condensirten Dämpfe, in welchen eine namhafte Quantität Aldehyd enthalten war, durch Waschflaschen, welche mit Alkohol beschickt waren, geleitet werden. Bei der Durchführung der Destillation ist es nothwendig, die Temperatur allmälig zu steigern. Die Reaction scheint beendet, so wie die Gasentwicklung aufhört. Es ist besonders darauf zu achten, dass das Calciumformiat, sowie das *o*-phenylbenzoësaure Calcium kein Calciumoxyd enthalten, da sonst die

---

[1] A. 279, 206.

Digitized by Google

Diphenylbildung sich ganz ausserordentlich erhöht. Nachdem ich eine grössere Quantität des Gemisches der Kalksalze in Partien zu 100 *g* abdestillirt hatte, wurde die Kugelvorlage entleert. In derselben befand sich ein röthlichbraunes, dickliches Öl, das von einer reichlichen Menge blättchenförmiger Krystalle durchsetzt war. Der Inhalt dieser Vorlage wurde mit den alkoholischen Lösungen der Waschflaschen vereint und am Wasserbade so lange erhitzt, bis aller Alkohol verflüchtigt war. Durch Einstellen in Eis schieden sich nun reichliche Quantitäten eines krystallinischen Productes ab, welches als Diphenyl erkannt wurde. Dasselbe wurde durch einen kalt gehaltenen Trichter abgesaugt.

Das ölige Filtrat wurde im luftverdünnten Raume der fractionirten Destillation unterzogen.

Bei einer Temperatur von 130° C. und einem Drucke von 21 *mm* begann die Masse zu kochen; es destillirte bis circa 180° C. eine Flüssigkeit, welche vorweg Diphenyl enthielt und daher in der gekühlten Vorlage breiig erstarrte. Die späteren zwischen 180° und 186° C. übergehenden Partien enthielten nur sehr geringe Quantitäten letzterer Substanz und schieden dieselbe beim Stehen in einer Kältemischung zum grössten Theile ab.

Die Destillate wurden neuerdings durch Absaugen vom Diphenyl getrennt und abermals der Destillation unterworfen. Durch öftere Wiederholung dieser Operationen gelang es endlich, ein diphenylfreies, geruchloses, constant siedendes Destillat zu erhalten, welches den erwarteten *o*-Phenylbenzaldehyd darstellte. Derselbe siedet bei einem Druck von 21 *mm* bei 184° C. und stellt eine schwach gelbgrüne, vollkommen geruchlose Flüssigkeit dar, die schwerer als Wasser ist und sich in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. in jedem Verhältnisse löst. Wasser nimmt die Verbindung nur in Spuren auf.

Die Analysen ergaben Zahlen, welche den Beweis erbringen, dass das Product nach der Formel $C_{13}H_{10}O$ zusammengesetzt ist.

I. 0·2136 *g* Substanz gaben 0·669 *g* Kohlensäure und 0·106 *g* Wasser.

II. 0·3024 *g* Substanz gaben 0·9465 *g* Kohlensäure und 0·1468 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	85·39	85·35	85·71
H	5·47	5·45	5·48

Dass die Substanz wirklich den Aldehyd der *o*-Phenylbenzoësäure darstellt, geht unzweifelhaft daraus hervor, dass sie bei der Oxydation in glatter Weise *o*-Phenylbenzoësäure liefert, ein gut charakterisirtes Oxim und ein Hydrazon bildet.

Oxydation des *o*-Phenylbenzaldehyds.

Versetzt man eine Lösung von 3 *g* Aldehyd in circa 50 *g* Eisessig mit der theoretisch erforderlichen Menge Chromsäure und erhitzt so lange zum Sieden 2—3 Stunden, bis die Chromsäure völlig verbraucht ist, so findet Bildung von *o*-Phenylbenzoësäure statt. Dieselbe kann in Folge ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser durch Verdünnen der Lösung mit viel Eiswasser vollständig ausgefällt werden und scheidet sich in Form voluminöser Krystallflocken aus, die, sowie eine Vermehrung nicht mehr zu beobachten ist, auf einem Saugfilter gesammelt werden. Die gewaschenen und dann getrockneten Krystalle wurden zur Reinigung wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt schliesslich weisse, feine Krystallnadeln, die den Schmelzpunkt 111° C. (uncorr.) besassen. Graebe und Rateanu geben den Schmelzpunkt der *o*-Phenylbenzoësäure zu 110—111° C. an. Dadurch erscheint die Identität wohl zweifellos festgestellt zu sein; überdies ergab die Analyse, welche mit der bei 100° C. zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz vorgenommen wurde, Zahlen, welche mit den aus der Formel $C_{13}H_{10}O_2$ gerechneten völlig übereinstimmen.

0·3025 *g* Substanz gaben 0·8728 *g* Kohlensäure und 0·137 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	78·67	78·78
H	5·02	5·05

Digitized by Google

Oxim des *o*-Phenylbenzaldehdys.

Diese Verbindung lässt sich in folgender Weise erhalten. In die alkoholische Lösung von 5 *g* Aldehyd, die mit Wasser bis zum Eintritt einer leichten Trübung verdünnt worden war, wurden 2 *g* getrocknetes salzsaures Hydroxylamin und 1·5 *g* reines Natriumcarbonat in verdünnt alkoholischer Lösung eingetragen und nun am Rückflusskühler 4—5 Stunden lang gekocht. Da nach dem Erkalten eine Ausscheidung nicht eintrat, wurde die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt. Beim langsamen Verdunsten des Äthers krystallisirt das Oxim in Form feiner, weisser Nadeln aus. Nach dem Absaugen wurden dieselben so oft aus Äther umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt constant blieb. Derselbe liegt bei 115° C. (uncorr.). Das Oxim bildet farblose, anscheinend prismatische Krystallnadeln, die einen schwachen fruchtartigen Geruch besitzen. Es ist in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzol etc. sehr leicht, in Wasser hingegen ganz unlöslich.

Die Analysen der im Vacuum über Schwefelsäure zur Gewichtsconstanz gebrachten Substanz zeigen, dass sie die erwartete Zusammensetzung ($C_{12}H_9CH = NOH$) besitzt.

I. 0·2245 *g* Substanz gaben 0·6543 *g* Kohlensäure und 0·1124 *g* Wasser.
II. 0·2447 *g* Substanz gaben bei 14° C. und 760·2 *mm* Druck 15·6 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	79·42	—	79·18
H	5·47	—	5·58
N	—	7·38	7·10

Hydrazon des *o*-Phenylbenzaldehyds.

Lässt man eine alkoholische Lösung des *o*-Phenylbenzaldehys mit der berechneten Menge einer Phenylhydrazinchlorhydratlösung und der erforderlichen Quantität Natriumacetat bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen, so hat sich nach dieser Zeit eine reichliche Menge von Kochsalz abgeschieden.

Digitized by Google

Wird die Lösung mit ungefähr gleichem Volum Wasser verdünnt und hierauf mit Äther ausgeschüttelt, so hinterbleibt das Hydrazon nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bei niedriger Temperatur in Form fettig glänzender Krystallblättchen.

Die von der Mutterlauge durch Pressen befreite Substanz wird hierauf aus kaltem, absoluten Äther umkrystallisirt. Das Hydrazon ist von ausserordentlicher Zersetzlichkeit und verändert sich sogar beim Stehen im Vacuumexsiccator, indem es sich theilweise in eine braune, ölige Masse verwandelt. Durch Erwärmen wird die Zersetzung beschleunigt. Dieselbe tritt auch ein, wenn Lösungen des Hydrazons erhitzt oder längere Zeit stehen gelassen werden. Aus diesem Grunde konnte der Schmelzpunkt der Verbindung nicht genau ermittelt werden. Ich habe denselben in der Weise bestimmt, dass ich die aus der ätherischen Lösung abgeschiedenen Krystalle rasch zwischen Fliesspapier abgepresst und sofort in das Capillarrohr eingebracht habe. Er liegt zwischen 118° und 124° C. (uncorr.). Die Stickstoffbestimmung, die ich auch mit der abgepressten Substanz ausgeführt habe, ergab ein Resultat, das annäherungsweise auf die Formel

$$C_{12}H_9—CH = N—NHC_6H_5$$

stimmte.

0·1069 *g* Substanz gaben bei 16° C. und 744·8 *mm* Druck 9·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
N	9·73	10·29

Ich versuchte auch das Bisulfit-Doppelsalz des Aldehyds durch Schütteln desselben mit Natriumbisulfitlösung herzustellen. Trotz mannigfacher Variationen der Versuchsbedingungen ist es mir nicht gelungen, eine derartige Doppelverbindung herzustellen. Der *o*-Phenylbenzaldehyd ist eine ziemlich zersetzliche Substanz und wird durch Alkalien und Säuren leicht verharzt. Desshalb sind auch die Versuche, die darauf abzielten, nach Art der Perkin'schen Zimmtsäure-Synthese eine

Digitized by Google

o-Phenylzimmtsäure zu erzeugen, ohne Erfolg gewesen. Beim Erhitzen eines Gemisches von Essigsäureanhydrid, Natriumacetat und *o*-Phenylbenzaldehyd bis zu einer Temperatur von 140° C. tritt eine Reaction überhaupt nicht ein. Erhitzt man aber höher, so findet totale Verharzung statt. Versucht man die Darstellung eines Condensationsproductes mit Aceton und Natriumäthylat, so wird der Aldehyd zum allergrössten Theile schon bei gewöhnlicher Temperatur verharzt.

Zur weiteren Charakterisirung des Aldehyds habe ich noch die Verwandlung desselben in

o-Phenylbenzylalkohol

versucht, welche durch Einwirkung von Natriumamalgam ziemlich leicht herbeizuführen ist. Hiezu werden je 5 *g* des *o*-Phenylbenzaldehyd in circa 400 cm^3 Alkohol gelöst und mit kaltem Wasser so lange versetzt, bis eine leichte Trübung eintritt. In diese Lösung wird unter fortwährendem Schütteln einprocentiges Natriumamalgam in kleinen Partien eingetragen. Von Zeit zu Zeit wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure neutralisirt. Nachdem beiläufig die 30fache Menge des theoretisch erforderlichen Natriumamalgams eingetragen war, ist die Flüssigkeit, die anfänglich gelblich war, völlig entfärbt gewesen und wurde nun zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdunsten eine ölige Masse, aus welcher sich allmälig farblose Krystallnadeln (*a*) abscheiden. Dieselben wurden von der flüssigen Masse (*b*) durch Absaugen getrennt. Die mit *a* bezeichnete Partie konnte durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol leicht gereinigt und in Form kleiner, glasglänzender Krystalle erhalten werden. Dieselben schmelzen constant bei 111° C. (uncorr.) und besitzen einen angenehmen, rosenartigen Geruch.

Über die Schmelztemperatur erhitzt, erleidet die Verbindung Zersetzung. Sie ist in Äther und Ligroin sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die kleine Quantität der Substanz, die mir zur Verfügung stand, machte mir es unmöglich, über die Constitution derselben Sicheres zu ermitteln. Die Analyse scheint dafür zu sprechen, dass der Körper durch Condensation zweier

Digitized by Google

Aldehydmoleküle entstanden ist, zumal die Verbrennung Werthe ergab, welche zur Formel $C_{26}H_{18}O$ führten.

0·1895 *g* Substanz gaben 0·4645 *g* Kohlensäure und 0·0707 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	90·75	90·17
H	5·59	5·20

Der mit *b* bezeichnete Antheil besteht vorweg aus *o*-Phenylbenzylalkohol, neben welchem geringe Quantitäten der Substanz *a* vorhanden sind. Da durch fractionirte Destillation wegen Zersetzlichkeit der Verbindung *a* eine Reinigung nicht erzielt werden konnte, habe ich die vorerst im Vacuum bei 100° C. getrocknete Masse *b* der Einwirkung von Essigsäureanhydrid ausgesetzt. Nach fünfstündigem Erhitzen mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid und nach Abdestilliren des überschüssigen Anhydrides im Vacuum bei der Siedetemperatur des Wassers erhielt ich einen öligen Rückstand, der sich im luftverdünnten Raume rectificiren liess. Durch systematisch wiederholtes Fractioniren konnte ich ein Product abscheiden, welches bei 20 *mm* Druck bei 182° C. constant siedet. Dasselbe bildet ein dickliches, vollkommen geruchloses, lichtgelb gefärbtes Öl, das sich mit Alkohol, Äther, Ligroin mischt, von Wasser aber nicht aufgenommen wird. Die Analysen, vor Allem aber die nach der Methode von Wenzel[1] ausgeführte Acetylbestimmung zeigen, dass dieses Product die Acetylverbindung des *o*-Phenylbenzylalkohols, $C_{12}H_9CH_2OCOCH_3$, darstellt.

I. 0·3691 *g* Substanz gaben 1·0809 *g* Kohlensäure und 0·208 *g* Wasser.

II. 0·2371 *g* Substanz gaben nach der Verseifung mit Schwefelsäure (2 : 1) ein Destillat, welches 10 cm^3 einer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zur Neutralisation erforderte; das entspricht 0·0429 *g* Acetyl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I	II	
C	79·84	—	79·64
H	6·25	—	6·19
Ac	—	18·13	19·02

[1] Monatshefte für Chemie, XVIII, 659.

Digitized by Google

Durch Verseifung dieses Acetats mit Wasser konnte ich endlich den *o*-Phenylbenzylalkohol isoliren. Zu diesem Behufe wurde dasselbe mit der fünffachen Menge Wasser in Einschmelzröhren auf 130° C. durch einige Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit wurde der Röhreninhalt mit Äther extrahirt (die wässerige Lösung zeigte stark saure Reaction). Der *o*-Phenylbenzylalkohol hinterblieb nach dem Abdunsten des Lösungsmittels als nahezu farbloses, öliges Liquidum, welches nach wiederholter Destillation im Vacuum rein erhalten wurde. Derselbe siedet bei einem Druck von 8 *mm* bei 181° C. und bildet ein in Wasser unlösliches, fast farbloses Öl, welches einen aromatischen Geruch besitzt. Er ist in Alkohol, Äther, Benzol etc. in jedem Verhältnisse löslich. Die Analyse ergab Werthe, welche die Formel $C_{12}H_9CH_2OH$ bestätigen.

0·2262 *g* Substanz gaben 0·7022 *g* Kohlensäure und 0·1365 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
C	84·65	84·78
H	6·66	6·51

Obwohl die Umwandlung des *o*-Phenylbenzaldehyds in den *o*-Phenylbenzylalkohol in sehr glatter Weise vor sich geht, konnte ich doch eine weitere Untersuchung dieses Körpers nicht mehr vornehmen, da die Mengen des mir zur Verfügung stehenden *o*-Phenylbenzaldehyd zu gering waren.

Einer späteren Untersuchung soll es vorbehalten sein, die Kenntniss des beschriebenen Alkohols zu erweitern.

Zum Schlusse fühle ich mich verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Weidel, für die vielfache Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über einige neue Derivate der Gallussäure

von

A. Max Hamburg.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Zu wiederholten Malen wurden Versuche gemacht, vom Pyrogallol, dem Apiol und der Gallussäure ausgehend, zu höher hydroxylirten Producten zu gelangen.

So hat C. Will[1] durch Behandeln des Trimethylpyrogallols mit concentrirter Salpetersäure ein Dimethoxychinon und durch Reduction derselben den 1,2,3,5-Tetraoxybenzoldimethyläther erhalten.

Ciamician und Silber[2] haben im Verlaufe ihrer Untersuchungen des Apiols durch Oxydation die Apiolsäure dargestellt, welche als Dimethylmethylenäther einer vicinalen Tetraoxybenzolcarbonsäure aufzufassen ist. Der Versuch, durch Entmethylirung[3] zum entsprechenden Phentetrol zu gelangen, führte jedoch zu keinem befriedigenden Resultate, da der Jodwasserstoff totale Zersetzung bewirkte. Beim Erhitzen der Apiolsäure mit alkoholischem Kali im Einschmelzrohr[4] wurde unter Kohlensäureabspaltung der 1, 2, 3, 4-Tetraoxybenzoldimethyläther erhalten.

Endlich hat Schiffer[5] das Oxytriäthylpyrogallol dargestellt; aber auch diese Verbindung wurde beim Behandeln mit Jodwasserstoff zum grössten Theile zersetzt, und konnte

[1] Berl. Ber., 21, 608.
[2] Berl. Ber., 21, 1624.
[3] Berl. Ber., 21, 2132.
[4] Berl. Ber., 22, 119.
[5] Berl. Ber., 25, 723.

Digitized by Google

daher das entsprechende Phentetrol nicht isolirt werden. Analoge Versuche, welche von ihm mit der Triäthylgallussäure angestellt wurden, hatten keinen Erfolg; ebensowenig gelang es, das Bromtriäthylpyrogallol mit Kali umzusetzen.

Angeregt durch diese Arbeiten, wollte ich, ausgehend von den Äthern der trialkilyrten Gallussäure, zu Tetra-, beziehungsweise Pentaoxybenzolen gelangen, und habe zu diesem Ende zwei Versuchsreihen durchgeführt.

Zuerst beabsichtigte ich, durch Umsetzung des Monobromtrimethylgallussäuremethyläthers mit Kaliummethylat zu einem Tetramethoxymonocarbonsäureester des Benzols zu kommen. Da aber auf diese Weise das Endziel nicht erreicht werden konnte, habe ich versucht, den leicht zu erhaltenden Nitrotrimethylgallussäuremethyläther zu amidiren und durch die bekannte Griess'sche Reaction in das Oxyproduct überzuführen. Thatsächlich bot es keine allzu grossen Schwierigkeiten, die Oxytrimethylgallussäure darzustellen, doch konnte die entsprechende Tetraoxycarbonsäure nicht gewonnen werden, da bei der Einwirkung von Jodwasserstoff Gallussäure zurückgebildet wurde.

Ich will nun über meine Versuche, bei welchen eine Reihe von neuen Derivaten der Gallussäure erhalten wurde, in den nachfolgenden Blättern berichten.

Zunächst habe ich eine grössere Menge des Gallussäuremethylesters dargestellt. Da die Ausbeuten an dieser Verbindung nach dem Verfahren von Will[1] nicht sehr günstig waren, versuchte ich, die Bereitung nach der Methode von Fischer[2] vorzunehmen. Zu diesem Behufe werden je 250 *g* der bei 100° C. getrockneten Gallussäure mit 350 *g* absoluten Methylalkohols, der 18—20 *g* trockenen Salzsäuregases enthält, am Rückflusskühler erhitzt; Zutritt von feuchter Luft muss durch Vorlage von Trockenapparaten hintangehalten werden. Beim Erwärmen im Wasserbade tritt nach circa 20—30 Minuten plötzlich Lösung ein, und man erhält eine bräunlichgelbe, klare Flüssigkeit, die noch einige Stunden (3—4) im Sieden erhalten wird. Nach dieser Zeit destillirt man den überschüssigen Methyl-

[1] Berl. Ber., 21, 2022.

[2] Berl. Ber., 28, 3201, 3252

Digitized by Google

alkohol ab, versetzt den schön krystallisirten, dunkelbraunen Rückstand mit wenig Wasser und saugt ihn ab. Dabei gehen die färbenden Substanzen, sowie der grösste Theil der etwa unverändert gebliebenen Gallussäure in Lösung, so dass nach dem Waschen der Krystalle fast vollkommen farbloser Gallussäuremethylester resultirt. Das Rohproduct ist zur Weiterverarbeitung genügend rein und zeigt einen nur um 4—5° C. niedrigeren Schmelzpunkt als Will[1] für diese Verbindung angibt. Die völlige Reinigung gelingt durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Baryumcarbonat. Nach dem Filtriren und Abdunsten des Äthers erhält man den Gallussäuremethylester, der übereinstimmend mit der Angabe Will's[1] bei 192° C. (uncorr.) schmilzt. Die Reinheit desselben wurde durch die nach Zeisel vorgenommene Methoxylbestimmung erwiesen.

0·3878 *g* der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben 0·4988 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet
CH_3O	16·94	16·85

Der Gallussäuremethylester wurde nun nach den Angaben Will's[2] in Trimethylgallussäuremethyläther verwandelt. Bei der Aufarbeitung des nach der Einwirkung von Jodmethyl und Kali erhaltenen Reactionsproductes empfiehlt es sich jedoch, jene Manipulation vorzunehmen, die Will[3] für die Gewinnung des Triäthylgallussäureäthyläthers angegeben hat. Diese bestehen darin, dass man die ätherische Lösung des Rohproductes zunächst mit verdünnter Kalilauge so lange schüttelt, bis eine Färbung der alkalischen Flüssigkeit nicht mehr wahrgenommen wird, und hierauf durch Waschen mit Wasser die letzten Spuren von Kaliumhydroxyd aus dem Äther entfernt. Die aus der Lösung erhaltenen Krystalle sind fast farblos und bedürfen zur völligen Reinigung bloss eines einmaligen Umkrystallisirens aus absolutem Äther oder aus Essigsäureanhydrid.

[1] Berl. Ber., 21, 2022.
[2] Berl. Ber., 21, 2033.
[3] Berl. Ber., 17, 2099.

Digitized by Google

Einwirkung von Brom auf den Trimethylgallussäuremethylester.

Bekanntlich verläuft die Einwirkung von Brom auf Gallussäure in ziemlich complexer Weise; denn neben der einfach bromirten Säure entsteht auch das Dibromproduct und tritt Bildung harziger Massen ein. Es war nun zu erwarten, dass Brom auf Trimethylgallussäuremethylester, in welchem die Hydroxylgruppen geschützt sind, glatter einwirkt. Thatsächlich erhält man nach dem folgenden Verfahren in sehr guter Ausbeute den

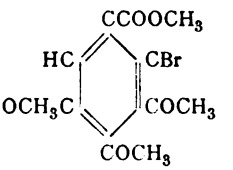
Monobromtrimethylgallussäuremethylester.

Je 10 *g* Brom, in 100 *g* sorgfältig getrocknetem Tetrachlorkohlenstoff gelöst, werden in eine Lösung von je 13 *g* Trimethylgallussäuremethyläther in 65 *g* Tetrachlorkohlenstoff allmälig eingetragen. Man nimmt diese Operation am Besten in einem Kölbchen vor, das mit einem gut schliessenden, doppelt durchbohrten Korkstoppel versehen ist; durch das eine Bohrloch führt eine Glasröhre bis nahe an den Boden des Kölbchens, durch das andere ein Gasentbindungsrohr. Beiderseits muss das Zutreten von feuchter Luft durch Vorlage entsprechender Trockensysteme verhindert werden.

Es findet sofort unter bedeutender Erwärmung ziemlich stürmische Entwicklung von Bromwasserstoff statt, und es empfiehlt sich daher, während des Eintragens der Bromlösung mit Eis zu kühlen. Sowie die Reaction sich verlangsamt, nimmt auch die anfänglich dunkelbraune Flüssigkeit einen hellen Farbenton an und entfärbt sich innerhalb 24 Stunden fast vollständig. Bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes erfolgt die Aufhellung in viel kürzerer Zeit. Sobald dieselbe eingetreten ist, leitet man einen schwachen trockenen Luftstrom durch, um den Bromwasserstoff, wie auch das überschüssige Brom zu entfernen und destillirt hierauf den Tetrachlorkohlenstoff ab. Es hinterbleibt nun zunächst ein schwach gelblich gefärbtes, öliges Product, welches, nach dem Trocknen im Vacuum der Destillation unterworfen, reinen Monobromtrimethylgallussäuremethylester liefert. Derselbe siedet unter

Digitized by Google

16 *mm* Druck bei 202° C. (uncorr.) und stellt eine farblose, geruchlose, stark dispergirende, ölige Flüssigkeit dar, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Äther, Chloroform etc. leicht, fast unlöslich aber in Wasser ist. Die vorgenommenen Bestimmungen ergaben Zahlen, die mit den aus der Formel



gerechneten in guter Übereinstimmung stehen.

I. 0·2165 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·671 *g* Jodsilber.

II. 0·518 *g* Substanz ergaben 0·3155 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
OCH_3	40·87	—	40·65
Br	—	25·87	26·23

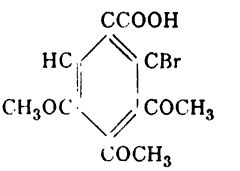
In der Erwartung, das Brom durch Methoxyl ersetzen zu können, habe ich die

Einwirkung von Kaliummethylat

vorgenommen, dabei aber nicht die erwünschte Verbindung erhalten, sondern trotz verschiedener Variationen der Versuchsbedingungen im Wesentlichen stets nur eine Verseifung des Esters erzielt. Sowohl bei längerem Kochen der absolut methylalkoholischen Lösung des Bromtrimethylgallussäuremethylesters mit der berechneten Menge von Kaliummethylat, als auch beim Erhitzen dieser Substanzen im Einschmelzrohr auf 160° C. fand eine reichliche Abscheidung von Bromkalium statt; niemals gelang es aber, völlig bromfreie Producte zu erhalten. Die tiefbraunen Lösungen lieferten nach dem Verjagen des Alkohols theilweise krystallisirende Massen, welche grosse Quantitäten von verharzten, dunkel gefärbten Substanzen enthielten; neben diesen war noch unzersetzter Ester und

Digitized by Google

eine kleine Menge einer bromhaltigen Säure vorhanden. Die wässerige Lösung der Rückstände wurde nach dem Behandeln mit Kohlensäure von den ausgeschiedenen amorphen Producten filtrirt, mit Äther ausgeschüttelt,[1] hierauf schwach angesäuert und neuerdings extrahirt. Nach dem Abdunsten der ätherischen Flüssigkeit hinterbleiben braungelb gefärbte Krystalle, die nach dem Absaugen der Mutterlauge unter Anwendung von Thierkohle mehrmals umkrystallisirt wurden. Schliesslich erhielt ich durch Versetzen der concentrirten alkoholischen Lösung mit Wasser, eine Ausscheidung von völlig weissen, seidenartig glänzenden Krystallnadeln, die den constanten Schmelzpunkt von 151° C. (uncorr.) zeigten. Dieselben sind in Wasser unlöslich, werden aber leicht von Alkohol und Äther, etwas schwieriger von Benzol gelöst. Die Analysen der im Vacuum getrockneten Substanz ergaben Werthe, welche für die Formel



beweisend sind.

I. 0·2606 *g* Substanz gaben 0.3942 *g* Kohlensäure und 0·0837 *g* Wasser.
II. 0·2856 *g* Substanz lieferten 0·1832 *g* Bromsilber.
III. Bei der Methoxylbestimmung ergaben 0·1093 *g* Substanz 0·2642 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	41·25	--	—	41·23
H	3·56	—	—	3·78
Br..	—	27·27	—	27·49
CH_3O	—	—	31·83	31·97

Da aus den vorhin erwähnten braungefärbten, amorphen Massen charakterisirbare Substanzen nicht isolirt werden

[1] Diese Lösung hinterliess nach dem Abdunsten den unveränderten Monobromtrimethylgallussäureester.

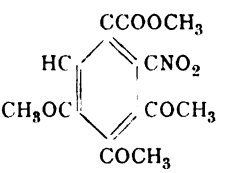
Digitized by Google

konnten, so habe ich auf ein weiteres Verfolgen dieser Reaction verzichtet und mich dem Studium des

Nitrotrimethylgallussäuremethylesters

zugewendet. Diese Verbindung lässt sich in vorzüglicher Ausbeute nach dem folgenden Verfahren leicht gewinnen.

In die gut gekühlte Lösung von je 30 *g* Trimethylgallussäuremethylester in 120 *g* Essigsäureanhydrid, werden 20 cm^3 einer vorher mit salpetriger Säure gesättigten Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1·43 allmälig eingetragen. Es tritt sofort unter bedeutender Wärmeentwicklung eine ziemlich heftige Reaction ein, und man muss daher auch, nachdem die ganze Salpetersäuremenge eingetragen ist, noch einige Zeit für gute Kühlung Sorge tragen. Nach circa 24 Stunden hat die dunkle Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen. Sobald dies der Fall ist, destillirt man das Essigsäureanhydrid im Vacuum ab, versetzt den Rückstand mit 500 cm^3 Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Äther aus. Nach dem Verflüchtigen desselben bleiben gelb gefärbte Krystallkrusten zurück, die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt werden. Das so gewonnene Nitroproduct stellt tafelförmige, schwach gelblich gefärbte Krystalle dar, welche in Alkohol und Äther leicht, in Wasser und verdünnter Kalilauge aber nahezu unlöslich sind; beim Erwärmen mit Ätzkali wird das Product unter Verseifung gelöst. Der Schmelzpunkt der reinen, im Vacuum getrockneten Substanz liegt bei 67° C. (uncorr.). Die vorgenommenen Bestimmungen ergaben Zahlen, welche zeigen, dass der Körper nach der Formel



zusammengesetzt ist und daher als Mononitrotrimethylgallussäuremethylester bezeichnet werden muss.

I. 0·3019 *g* Substanz lieferten 0·5378 *g* Kohlensäure und 0·1319 *g* Wasser.

II. 0·3076 *g* Substanz gaben 14·6 cm^3 feuchten Stickstoff bei 18·5° C. und 763·2 *mm* Barometerstand.

Digitized by Google

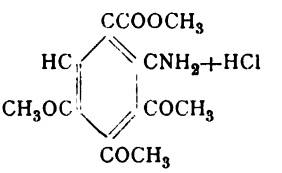
III. 0·1798 *g* Substanz lieferten bei der Methoxylbestimmung 0·6187 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
C	48·69	—	—	48·70
H	4·83	—	—	4·79
N	—	5·49	—	5·16
CH_3O	—	—	45·83	45·75

Die Ausbeute an Nitroester ist eine gute und beträgt 88 bis 90% der theoretischen.

Salzsäureverbindung des Amidotrimethylgallussäuremethylesters.



Das Nitroproduct geht durch Behandeln mit Reductionsmitteln sehr leicht in die Amidoverbindung über. Bei längerem Erhitzen des Mononitrotrimethylgallussäuremethylesters mit Zinnchlorür (in alkoholischer Lösung) findet sehr bald die Abscheidung eines schwer löslichen Zinndoppelsalzes statt, welches aus feinen weissen Krystallnadeln besteht. Leichter noch erfolgt die Bildung dieser Doppelverbindung, wenn man die Reduction mit Zinn und Salzsäure vornimmt, wie dies Schiffer[1] bei der Darstellung der Amidotriäthylgallussäure durchgeführt hat. Zu diesem Behufe werden je 10 *g* des feingepulverten Nitrotrimethylgallussäuremethylesters mit etwas Alkohol durchfeuchtet, hierauf mit 50 *cm*³ (33%) Salzsäure übergossen und 15 *g* Zinnspäne zugesetzt. Da die Reaction meist sehr heftig verläuft, ist es angezeigt, anfänglich durch Einstellen des Kolbens in Wasser zu kühlen und erst später so lange zu erhitzen, bis alles Zinn gelöst ist. Nach dem Erkalten

[1] Berl. Ber., 25, 727.

Digitized by Google

scheidet sich bei längerem Stehen die fast unlösliche Zinndoppelverbindung in Form eines lockeren Haufwerkes flockiger Krystallaggregate ab, die eine röthlichgelbe oder gelbliche Farbe besitzen. Die vom Zinnchlorür abgesaugte und mit etwas concentrirter Salzsäure gewaschene Ausscheidung wird nun in Wasser vertheilt (circa 500 cm^3) und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Abfiltriren des Zinnsulfides erhält man eine farblose Lösung, die sammt den Waschwässern[1] durch Abdestilliren im Vacuum auf ein kleines Volum (circa 20—30 cm^3) gebracht wird. Lässt man die stark salzsaure Flüssigkeit über Schwefelsäure und Kalk verdunsten, so scheiden sich schwach bräunlichgelb gefärbte Krystallnadeln ab, die, sowie eine Vermehrung derselben nicht mehr eintritt, durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt werden. Durch zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol erhält man den Monoamidotrimethylgallussäuremethylester als Salzsäureverbindung in Form schön ausgebildeter, rhombischer Krystalle, deren Messung Herr Hofrath v. Lang vorgenommen hat. Er theilt hierüber folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.

$$a : b : c = 1 : 0{\cdot}6486 : 0{\cdot}9490.$$

Die Krystalle sind Pyramiden (111), deren Spitze durch die Endfläche (001) tief abgeschnitten und deren Basiskanten durch die Pyramide (221) zugeschärft sind. Sehr gut spaltbar parallel der Endfläche (001).«

Die Salzsäureverbindung ist in Äther und Benzol unlöslich, leicht jedoch wird sie von Wasser und Alkohol aufgenommen; die alkoholische Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Beim Erhitzen der Substanz im Capillarröhrchen schmilzt dieselbe bei 167° C. (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung. Die Analysen des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Productes ergaben Werthe, die mit den aus der Formel gerechneten gut übereinstimmten.

[1] Um Verluste zu vermeiden, ist es nothwendig, das Zinnsulfid abermals in Wasser zu vertheilen und zu filtriren, indem der Niederschlag eine beträchtliche Menge des Amidoproductes zurückhält; diese Operation ist mehrmals zu wiederholen.

Digitized by Google

I. 0·5323 *g* Substanz gaben 0·2767 *g* Chlorsilber.

II. 0·3523 *g* Substanz lieferten 16 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 14·5° C. und 754·8 *mm* Barometerstand.

III. Bei der nach Zeisel vorgenommenen Methoxylbestimmung wurden aus 0·1807 *g* Substanz 0·6043 *g* Jodsilber erhalten.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Cl	12·85	—	—	12·79
N	—	5·29	—	5·04
CH_3O	—	—	44·16	44·68

Die eben beschriebene salzaure Verbindung hat den Chlorwasserstoff nur sehr lose gebunden, und schon durch längeres Erhitzen der wässerigen Lösung gelingt es, einen Theil desselben zu verflüchtigen; beim Concentriren tritt die Abscheidung von Öltröpfchen ein, die nach längerem Stehen krystallinisch erstarren. Zweckmässiger kann man die Abscheidung des

Amidotrimethylgallussäuremethylesters.

mit kohlensaurem Natron vornehmen. Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Natriumcarbonat, bis dieselbe schwach alkalische Reaction angenommen hat, so kann der milchig getrübten Flüssigkeit das Amidoproduct durch Schütteln mit Äther entzogen werden. Nach dem Abdunsten des Lösungsmittels bleibt der Amidotrimethylgallussäuremethylester als ölige Masse zurück, die nach einigen Tagen krystallisirt. Löst man dieses Product in einem Gemische von gleichen Theilen Benzol und Ligroin, so erhält man nach längerem Stehen an einem kühlen Orte (über Öl) besonders schön ausgebildete, schwach gefärbte, monokline Krystalltafeln, deren Messung Herr Hofrath v. Lang so freundlich war vorzunehmen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Krystallsystem monoklinisch.

$$a : b : c = 0·3998 : 1 : 0·2917$$
$$ac = 97° 14'.$$

Die Krystalle sind Combinationen der Formen (010), (110), ($\bar{1}$01), wobei meist die Flächen (010) und eine der Flächen des

Digitized by Google

Prisma (110) vorherrschen. Ganz untergeordnet wurden noch einzelne Flächen der Formen (011), (111) beobachtet. Die bräunlich gefärbten Krystalle zeigen blaue Fluorescenz.«

Die Verbindung ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Wasser hingegen nur sehr wenig löslich; auch von Ligroin wird sie beim Erwärmen aufgenommen. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 41° C. (uncorr.). Die Stickstoff- und die Methoxylbestimmnng, die ich mit dem im Vacuum getrockneten Producte vorgenommen habe, zeigen, dass dieses nach der Formel $C_6HNH_2(OCH_3)_3COOCH_3$ zusammengesetzt ist.

I. 0·3089 *g* Substanz lieferten 15·8 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 15° C. und 755 *mm* Barometerstand.

II. 0·1823 *g* Substanz gaben 0·7053 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
N	5·94	—	5·80
CH_3O	—	51·01	51·45

Oxytrimethylgallussäuremethylester

Da es nicht gelang, die Amidogruppe der soeben beschriebenen Verbindungen durch längeres Kochen mit Wasser abzuspalten, habe ich versucht, das Diazoproduct zu gewinnen, um dieses in das Hydroxylderivat zu verwandeln. Diese Reaction hat Schiffer[1] mit Erfolg zur Darstellung des Oxytriäthylpyrogallols aus der entsprechenden Amidoverbindung angewendet.

Thatsächlich konnte ich durch Einwirkung von Natriumnitrit auf meinen Amidotrimethylgallussäuremethylester ein sehr zersetzliches Diazosalz erhalten, welches jedoch nur geringe Mengen des Oxytrimethylgallussäuremethylesters lieferte. Die Verhältnisse, die ich einhalten musste, um möglichst günstige Resultate zu erreichen, waren die folgenden:

In das durch Einstellen in eine Kältemischung auf —10° C. gebrachte Gemisch von je 5 *g*[2] des Amidotrimethylgallussäure-

[1] Berl. Ber., 25, 724.

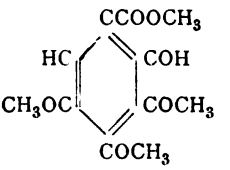
[2] Bei Anwendung grösserer Quantitäten werden sehr schlechte Ausbeuten erzielt.

Digitized by Google

ester-Chlorhydrats, 15 cm^3 concentrirter Salzäure und 30 cm^3 Wasser, wird tropfenweise die ebenfalls gut gekühlte Lösung von 1·4 *g* Natriumnitrit (91·5%) mit der Vorsicht eingetragen, dass die Temperatur der Masse nie höher als auf —5° C. steigt. Sowie die gesammte Nitritmenge eingetropft ist, hat die Lösung eine gelbe Farbe angenommen. War die Temperatur niedrig genug, so fand während des Diazotirens eine Stickoxydbildung nicht statt. Sowie das Reactionsproduct sich auf Zimmertemperatur erwärmt, beobachtet man eine träg verlaufende Stickstoffentwicklung, die 5—6 Stunden andauert, und welche durch die Zersetzung des Diazoproductes bedingt ist. Da aber bei gewöhnlicher Temperatur eine vollständige Umsetzung nicht erfolgt, so muss durch rasches Aufkochen die Zerlegung vollendet werden. Dabei wird jedoch ein grosser Theil der Substanz verharzt, und dadurch einerseits die schlechte Ausbeute, anderseits die Färbung der Flüssigkeit verursacht. Dieselbe zeigt, wenn grössere Mengen der harzigen Massen gebildet werden, eine dunkle, im gegentheiligen Falle aber eine hellgelbe Farbe. Nach beendetem Kochen wird die vorher etwas verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron genau neutralisirt, von den ausgeschiedenen Harzmassen filtrirt und dann mit Äther wiederholt ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge, welche ich mit *(A)* bezeichnen will, werden mit Hilfe des Scheidetrichters von der wässerigen neutralen Flüssigkeit *(B)* getrennt und hinterlassen nach dem Abdunsten ein bräunlichgelb gefärbtes, öliges Product, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Behufs Reinigung wird die benzolische Lösung der durch Abpressen von der Lauge befreiten Krystalle so lange mit getrocknetem Ligroin versetzt, als die Ausscheidung harziger Bestandtheile erfolgt. Lässt man nach dem Filtriren im Vacuum abdunsten, so scheiden sich nunmehr schwach gefärbte, prismatische Krystallaggregate aus, die schliesslich aus einem Gemische von Methylalkohol und Ligroin wiederholt umkrystallisirt werden. Dabei erhielt ich die Substanz in fast farblosen Krystallen, die einen bei 85° C. (uncorr.) liegenden Schmelzpunkt besassen. Die Verbindung ist in Wasser nahezu unlöslich, sie wird aber leicht von Alkohol, Äther, Benzol, schwieriger von Methylalkohol und Ligroin gelöst; wässerige Lösungen von kohlen-

Digitized by Google

sauren Alkalien nehmen die Substanz nicht auf, wohl aber ist dieselbe in Kalilauge löslich. Die Analyse zeigt, dass der so erhaltene Körper nach der Formel



zusammengesetzt ist und demnach als Oxytrimethylgallussäuremethylester bezeichnet werden muss.

I. 0·2634 *g* der im Vacuum getrockneten Substanz lieferten 0·5305 *g* Kohlensäure und 0·1449 *g* Wasser.

II. 0·1454 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·572 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	54·89	—	54·54
H	6·11	—	5·78
CH_3O	—	51·87	51·24

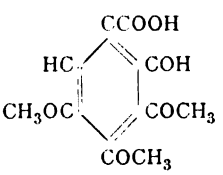
Die Menge des Oxytrimethylgallussäuremethylesters, welche nach dem angegebenen Verfahren gewonnen wird, ist ausserordentlich schwankend und beträgt bestenfalls 10 bis 15% der theoretischen Ausbeute. Sehr häufig aber, besonders wenn das Kochen der Diazoverbindung mit Salzsäure zu lange angedauert hat, werden nur Spuren des beschriebenen Esters erhalten, da Verseifung desselben eingetreten ist. Lässt man aber die Einwirkung des Chlorwasserstoffs bei niedriger Temperatur während längerer Zeit vor sich gehen, dann bilden sich grössere Mengen des Esters, dafür aber nur geringe Quantitäten der

Oxytrimethylgallussäure.

Zur Gewinnung dieser Verbindung wird die neutrale, mit *(B)* bezeichnete Flüssigkeit schwach angesäuert und neuerdings zu wiederholten Malen mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen hinterlassen nach dem Abdunsten eine

Digitized by Google

dunkelbraun gefärbte, syrupöse Masse, die jedoch schon nach kurzer Zeit krystallinisch wird. Die Reinigung dieses Rohproductes ist mit grossen Verlusten verbunden, und ich erhielt im besten Falle nur 15—20% vom angewendeten Salzsäureamidoester. Zu diesem Zwecke wird die Rohkrystallisation in Wasser vertheilt und mit kohlensaurem Kalk bei mässiger Wärme neutralisirt. Das leicht lösliche Kalksalz wird von den abgeschiedenen Harzmassen durch Filtration getrennt. Aus der concentrirten Flüssigkeit fällt auf Zusatz von Salzsäure die Substanz in wesentlich reinerem Zustande aus. Nach einigen Stunden wird dieselbe abgesaugt, mit wenig Wasser gewaschen, getrocknet, zunächst aus Äther, hierauf aus Methylalkohol und schliesslich aus siedendem Ligroin umkrystallisirt. Aus dieser Lösung bilden sich beim Abkühlen feine, seidenglänzende, rein weisse Krystallnadeln, die jedoch beim Liegen an der Luft sehr bald eine gelblichrothe Farbe annehmen. Die Verbindung schmilzt bei 191° C. (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Wasser, sowie in Ligroin schwer löslich; Alkohol, Äther, Benzol und die Alkalien nehmen jedoch die Substanz, namentlich in der Wärme leicht auf. Die Analysen, die ich mit dem bei 50° C. im Vacuum getrockneten Producte vorgenommen habe, beweisen, dass demselben die Formel



zukommt; es stellt daher eine Oxytrimethylgallussäure dar.

I. 0·1933 *g* Substanz lieferten 0·3705 *g* Kohlensäure und 0·0863 *g* Wasser.
II. 0·170 *g* Substanz ergaben bei der Methoxylbestimmung 0·5180 *g* Jodsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	52·25	—	52·63
H	4·96	—	5·26
CH_3O	—	40·19	40·78

Digitized by Google

Wie schon früher bemerkt, ist die Ausbeute an dieser Säure sehr variabel; im Allgemeinen vergrössert sie sich, wenn das Kochen der Diazoverbindung mit Salzsäure längere Zeit andauert.

Einwirkung von Jodwasserstoff.

Sowohl der Oxytrimethylgallussäuremethylester, als auch die entsprechende Säure werden durch Jodwasserstoff sehr leicht zersetzt. Lässt man auf 1 Theill dieser Verbindungen 10—15 Theile Jodwasserstoffsäure, wie sie zur Methoxylbestimmung nach Zeisel Verwendung findet, bei der Temperatur von 127—135° C. einwirken, so destillirt reichlich Jodmethyl ab. Setzt man das Erhitzen fort, bis die Bildung des Alkyljodids beendet ist, so kann man aus dem dunkelbraun gefärbten Rückstande das Reactionsproduct leicht gewinnen. Zu diesem Behufe wird das abgeschiedene Jod durch Destillation mit Wasserdampf entfernt und die Flüssigkeit durch partielles Abdestilliren im Vacuum concentrirt. Beim Stehen der Lösung scheiden sich nadelförmige braune Krystalle ab, die mehrmals aus Wasser unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt werden. Auf diese Weise erhielt ich farblose seidenglänzende Krystallnadeln, die sich bei 227—229° C. (uncorr.) unter Schwärzung und lebhafter Gasentwicklung verflüssigten. Dieser Schmelzpunkt, sowie die bei demselben stattfindende Zersetzung ist für die Gallussäure charakteristisch. Thatsächlich zeigt das so gewonnene Product alle Reactionen, welche jener Verbindung zukommen. Die Identität konnte schliesslich durch die Analyse, die ich mit der im Vacuum bei 100° C. getrockneten Substanz vorgenommen habe, erhärtet worden.

0·2778 *g* Substanz lieferten 0·502 *g* Kohlensäure und 0·0866 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2(OH)_3COOH$
C	49·28	49·40
H	3·46	3·53

Durch die Einwirkung von Jodwasserstoff wurde also nicht nur eine Abspaltung der Methylgruppen, sondern auch

Digitized by Google

gleichzeitig die Reduction des dem Carboxylreste benachbarten Hydroxyls herbeigeführt. Dieses Verhalten der Oxytrimethylgallussäure erinnert an jenes der Chinasäure. Diese Hexahydrotetraoxycarbonsäure wird, wie Hesse[1] und Fittig[2] gezeigt haben, durch Brom und Bromwasserstoff in Protocatechusäure übergeführt, bei Behandlung mit Jodwasserstoff aber sogar zu Benzoësäure reducirt.

Auch durch Einwirkung verdünnter Jodwasserstoffsäure konnte ich die Oxygallussäure aus meinem Oxytrimethylgallussäureester nicht erhalten; möglicherweise könnte man aber durch Erhitzen desselben mit Salzsäure unter Kohlensäureabspaltung zum vicinalen Phentetrol gelangen. Diese Versuche konnte ich aber wegen Mangel an Material nicht weiter verfolgen.

Endlich erfülle ich gerne die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. H. Weidel für die überaus grosse Liebenswürdigkeit, mit welcher er mich bei der Ausführung meiner Versuche mit Rath und That unterstützt hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Ebenso sei es mir gestattet, Herrn Hofrath v. Lang für die freundliche Übernahme der krystallographischen Bestimmungen an dieser Stelle auf das Verbindlichste zu danken.

---

[1] Annalen der Chemie, 112, 52.

[2] Annalen der Chemie, 168, 111.

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. IX. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXII. SITZUNG VOM 3. NOVEMBER 1898.

Für die diesjährigen Wahlen sprechen ihren Dank aus, und zwar Herr Obersanitätsrath Prof. M. Gruber in Wien für seine Wahl zum inländischen und Herr Prof. F. Fouqué in Paris für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Herr Prof. E. Lippmann übersendet eine Arbeit aus dem III. chemischen Universitätslaboratorium in Wien von Pharm. Mr. Karl Heidrich, betitelt: »Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin«.

Herr Dr. Alfred Nalepa, Professor am k. k. Elisabeth-Gymnasium im V. Bezirk in Wien, übersendet folgende vorläufige Mittheilung über »Neue Gallmilben« (17. Fortsetzung).

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit von Herrn E. Kolda: »Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine im chemischen Laboratorium des k. k. technologischen Gewerbemuseums ausgeführte Untersuchung von Prof. Dr. P. Friedländer: »Über *o*-substituirte Alkylaniline«.

Herr Heinrich Misselbacher in Wien übersendet ein versiegeltes Schreiben zur Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Zeichnung und Beschreibung des von Heinrich Misselbacher aus Kepernest bei Tatraug in Ungarn (Siebenbürgen) erfundenen Motors«.

Digitized by Google

Herr Adolf Hnatek in Wien überreicht eine Abhandlung unter dem Titel: »Die Meteore des 20. bis 30. November mit besonderer Berücksichtigung der Bieliden«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Gegenbaur K., Dr., Vergleichende Anatomie der Wirbelthiere, mit Berücksichtigung der Wirbellosen. I. Band. Leipzig, 1898; 8°.

Pâris E., Vice-Admiral, Souvenirs de Marine. Band 1—5. Paris, 1882—1892; Gross-Folio.

Zach St., Dr., Die periodische Wiederkehr der Hochfluthen, Nässen und Dürren in ihrem Zusammenhange mit dem Fleckenbestande der Sonne, der Häufigkeit der Nordlichter und den Änderungen des Erdmagnetismus. Budweis, 1898; 8°.

Digitized by Google

Über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyr-, Isovaler-, Acetaldehyd und Glyoxal

von

Edmund Kolda.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Arthur T. Mason[1] und M. Alphonse Combes[2] berichten über die Einwirkung von Äthylendiamin auf Aldehyde der aromatischen Reihe, Acetessigester und Ketone, wobei sie durch Wechselwirkung von ein Molekül Äthylendiamin und zwei Molekülen Aldehyd, respective Keton unter Austritt von zwei Molekülen Wasser Verbindungen erhielten, welche sich durch Behandeln sowohl mit Wasser, als auch mit Säuren leicht in die Componenten zerlegen liessen.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. Hofrath Adolf Lieben unternahm ich es, besagte Einwirkung bei den Aldehyden der Fettreihe zu studiren; das zu diesem Zwecke erforderliche Äthylendiamin stellte ich mir nach den Angaben von O. Rhoussopoulos und F. Mayer,[3] und A. W. Hofmann[4] aus Äthylenchlorid und Ammoniak in grösserem Maassstabe dar und erhielt stets vortreffliche Ausbeute an Äthylendiaminhydrat. Da ich bei den verschiedenen Vorversuchen die Wahrnehmung machte, dass sich die Reactionsfähigkeit des Äthylendiaminhydrats in nichts von der des reinen wasserfreien Äthylendiamins unterscheidet und die Verarbeitung von Hydrat auf reines Äthylendiamin stets mit grösseren Verlusten verbunden

[1] A. T. Mason, Ber., Bd. 20, S. 267 ff.

[2] M. Alphonse Combes, Compt. Rendus, 1889, vol. 1, p. 1252 ff.

[3] A. Rhoussopoulos und F. Mayer, Ann., Bd. 212, S. 251.

[4] A. W. Hofmann, Ber., Bd. 4, S. 666 ff.

Digitized by Google

war, so bediente ich mich bei den weiteren Versuchen stets des ersteren und will es bei den ferneren Ausführungen kurz als Äthylendiamin ansprechen.

Einwirkung von Äthylendiamin auf Isobutyraldehyd.

Bei den behufs Orientirung in kleinem Maassstabe angestellten Vorversuchen zeigte es sich, dass die Wechselwirkung zwischen Aldehyd und Äthylendiamin bei gewöhnlicher Temperatur unter so heftiger Erwärmung statt fand, dass durch die Reactionswärme einerseits der angewandte Isobutyraldehyd zum Theil verdampfte, anderseits das entstandene Reactionsproduct sich intensiv braun färbte und es nicht möglich war, dasselbe in reinem Zustande zu isoliren. Bei den ferner angestellten Versuchen war ich daher darauf bedacht, durch entsprechende Kühlung und Verdünnung des Aldehydes die Einwirkung möglichst zu mässigen, was mir auch unschwer gelang. In einem passenden Rundkolben befanden sich 56 *g* durch Polymerisation gereinigter Isobutyraldehyd und 56 *g* Äther, welches Gemische mittelst einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gut gekühlt wurde; mit dem Rundkolben in Verbindung war ein Tropftrichter, beschickt mit vorher gut gekühltem Äthylendiamin (30 *g*). Die Mengenverhältnisse waren gewählt entsprechend ein Molekül Äthylendiamin auf zwei Moleküle Aldehyd. Nun liess ich tropfenweise das Äthylendiamin in den Kolben einfliessen, die Zugabe so regelnd, dass die Temperatur nicht viel über 0° stieg. Nach mehrstündigem Stehen hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, welche sich bei der Untersuchung als Wasser vermischt mit Spuren unverbrauchten Äthylendiamins erwies, und eine obere, ätherische, welche das Reactionsproduct nebst geringen Mengen Isobutyraldehyd enthielt. Nachdem beide Schichten mittelst Scheidetrichter getrennt und die wässerige Schichte mehrmals mit Äther ausgeschüttelt wurde, unterzog ich dieselbe der fractionirten Destillation; der Haupttheil bestand aus Wasser, welches theils bei der Reaction entstanden war, theils aus dem angewandten Hydrate des Diamins stammte und einer geringen Spur Äthylendiamin, welches sich der Reaction entzogen hatte. Die vereinigten ätherischen Auszüge wurden kurze Zeit mit

Digitized by Google

geschmolzenem Chlorcalcium getrocknet, der Äther im Vacuum entfernt und hierauf versucht, den Rückstand bei normalem Druck zu destilliren. Trotz mehrmaligen sorgfältig angestellten Versuchen misslang diese Operation jedesmal, indem nahe bei 200° unter beständigem Steigen und Fallen des Thermometers und Verfärbung der Substanz totale Zersetzung eintrat. Ich nahm nun die Destillation bei vermindertem Drucke vor; hiebei ging nach einem geringen Vorlauf die Hauptfraction bei 87—89° unter 18 *mm* Druck constant über, ohne einen erheblichen Rückstand zu hinterlassen. Durch abermalige Destillation erhielt ich das Reactionsproduct als eine wasserhelle, dickliche Flüssigkeit, von eigenthümlichem gewürzhaften Geruch, leicht löslich in Äther, Alkohol und Chloroform, unlöslich in Wasser; die Substanz hat stark basischen Charakter und ergab, der Elementaranalyse unterzogen, nachfolgende Resultate.

Analyse:

I. 0·2755 *g* Substanz gaben 0·7194 *g* CO_2 und 0·289 *g* H_2O.
0·2128 *g* Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 19° und 758 *mm* Druck 31·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

II. 0·2845 *g* Substanz gaben 0·7443 *g* CO_2 und 0·3025 *g* H_2O.
0·235 *g* Substanz gaben bei 17° und 762 *mm* Druck 34·5 *cm*³ feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{20}N_2$
C	71·21	71·24	71·42
H	11·65	11·79	11·9
N	16·97	17·08	16·66

Das Product stimmte daher nach den Ergebnissen der Elementaranalyse auf die erwartete Formel und ist entsprechend der von Mason und Combes aufgefundenen Reaction durch Condensation zweier Moleküle Isobutyraldehyd mit einem Moleküle Äthylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser entstanden.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH\overline{\left|\begin{matrix} O & H_2 \\ + & \\ O & H_2 \end{matrix}\right|}N.CH_2 \quad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH.N.CH_2$$
$$= 2H_2O + \qquad\qquad |$$
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH.N.CH_2$$

Digitized by Google

Beim Stehen an feuchter Luft oder beim Zusammenbringen mit verdünnten Säuren zeigte der Körper grosse Neigung, sich in die Ausgangssubstanzen zu zerlegen; schon nach einigen Tagen trat deutlich der Geruch nach Isobutyraldehyd auf, während der Rückstand sich verdickte und allmälig in eine grüngelbe Masse überging. Es schien mir daher interessant zu beobachten, auf welche Weise der Zerfall des Productes in seine beiden Componenten am glattesten vor sich gehe.

Zerlegung des gebildeten Körpers durch Kochen mit Wasser. 10 *g* Substanz wurden in einem geräumigen Rundkolben mit 100 *g* destillirtem Wasser unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade durch 3—4 Stunden erwärmt, hierauf die schwach milchigtrübe Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterzogen; die ersten Antheile enthielten fast reinen Isobutyraldehyd neben geringen Spuren von Wasser, die folgenden zum grössten Theil Wasser, die letzte Fraction, welche zwischen 116—118° überging, war eine dickliche, an der Luft rauchende, stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit; mit Salzsäure zusammengebracht und auf dem Wasserbade abgedampft, hinterblieb als Rückstand eine weisse krystallinische Masse, die, in einer geringen Menge Wasser gelöst, auf Zusatz von überschüssigem absoluten Alkohol in schönen weissen Nadeln wieder herausfiel (salzsaures Äthylendiamin). Auf Grund obiger Eigenschaften war die Fraction von 116 bis 118° als Äthylendiamin, die eine von den beiden Componenten der neuen Verbindung, identificirt.

Die zuerst übergegangene Fraction hatte sich nach einigen Tagen unter Bildung zweier Schichten geklärt; die obere ging bei der hierauf vorgenommenen Destillation constant bei 61 bis 63° über, gab mit ammoniakalischer Silbernitratlösung die Silberspiegelreaction und konnte demnach zweifellos als Isobutyraldehyd angesprochen werden. Durch diesen Versuch war die leichte Rückbildung des durch Wechselwirkung aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandenen Reactionsproductes in seine Componenten dargethan, eine Erscheinung, auf welche bereits Mason und Combes in ihren Arbeiten aufmerksam machen.

Digitized by Google

Wurde der mit Äther verdünnte Reactionskörper mit einer zwei- bis dreiprocentigen ätherischen Salzsäure versetzt, so entstand unter stürmischer Erwärmung und unter Entwicklung von Geruch nach Isobutyraldehyd sofort der weisse Niederschlag von salzsaurem Äthylendiamin.

Chloroplatinat. Trotz der leichten Zerleglichkeit durch Säure gelingt es dennoch, bei sorgfältiger Ausführung des Versuches ein Platindoppelsalz der Base herzustellen, eine Möglichkeit, der auch Mason Erwähnung thut. 5 *g* Substanz wurden mit 50 *g* gereinigtem Äther verdünnt, durch Kältemischung stark gekühlt und hierauf mit einer gleichfalls gekühlten, zweiprocentigen alkoholischen Salzsäure, welche Platinchlorid bis zur Sättigung gelöst enthielt, unter möglichstem Ausschluss von Feuchtigkeit, tropfenweise versetzt; jeder Tropfen bewirkte einen gelblich gefärbten, amorphen Niederschlag, welcher mit absolutem Alkohol und Äther wiederholt gewaschen im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet und hierauf im Porzellantiegel zuerst langsam, dann schärfer geglüht wurde.

Die Analyse ergab:

I. 0·415 *g* Substanz gaben 0·14 *g* Platin.
II. 0·3225 *g* Substanz gaben 0·1085 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{10}H_{30}N_2.2HCl.PtCl_4$
Pt	33·73	33·64	33·65

Das Platindoppelsalz war nur schwer löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung, unlöslich in kaltem Wasser, Äther, Alkohol, Benzol und Toluol und zeichnete sich durch eine grössere Beständigkeit gegen Luftfeuchtigkeit aus.

Bromirung der neuen Verbindung. Da das aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandene Reactionsproduct an zwei Stellen des Moleküls eine doppelte Bindung aufweist, so durfte man erwarten dass es zwei oder vier Atome Brom additionell binden würde, etwa nach folgender Gleichung:

Digitized by Google

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CHBr.NBr.CH_2$$
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH:N.CH_2.$$

5 *g* Substanz mit 50 *g* trockenem Äther verdünnt, wurden in einer Kältemischung gut gekühlt und hierauf die berechnete Menge Brom (5 *g*) tropfenweise eingetragen; jeder Tropfen entfärbte sich sofort, ohne Bromwasserstoff zu entwickeln; es schien demnach Addition von zwei Brom eingetreten zu sein. Gegen Ende bildete sich in der schwach gelblich gefärbten Flüssigkeit ein gelblichweisser Niederschlag; als ich nun den Äther im Vacuum abdunsten wollte, zeigte die neue Verbindung das Bestreben, sich unter Entwicklung von Bromwasserstoff zu zersetzen; bei den ferneren Versuchen, die Bromverbindung durch Lösen in Alkohol und Fällen mittelst Äther zu reinigen, hinterblieb mir ein rein weisser Rückstand, der sich nach der angestellten Analyse als bromwasserstoffsaures Äthylendiamin erwies.

Analyse:

0·1645 *g* Substanz gaben 0·0715 *g* CO_2 und 0·0675 *g* H_2O.
0·2775 *g* Substanz gaben 0·4635 *g* AgBr, entsprechend 0·1972 *g* Br.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_2H_8N_2.2HBr$
C	11·85	10·81
H	4·55	4·5
N	—	12·61
Br	71·42	72·06

Auch die Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser und absoluten Alkohol passten auf das bromwasserstoffsaure Salz. War nun auch möglicherweise in der ätherischen Lösung in einem Zwischenstadium die erwartete Bromverbindung vorhanden, so war doch nach dem Endresultate des Versuches auch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass sich beim Einbringen des Broms Bromwasserstoff bildete, der sich jedoch, da er an das unter dem Einfluss von Feuchtigkeit entstehende Äthyldiamin herantrat, der Wahrnehmung entzog. Als relativ

Digitized by Google

beständig und zur näheren Charakteristik geeignet hatte sich demnach bloss das Platindoppelsalz erwiesen.

Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Äthylendiamin.

Die Einwirkung von Isovaleraldehyd auf Äthylendiamin verlauft analog der auf Isobutyraldehyd, und kann ich daher, was die näheren Details der Darstellungsweise der neuen Verbindung betrifft, auf das beim Isobutyraldehyd Gesagte zurückweisen und mich bei der Besprechung des Folgenden kürzer fassen.

Zu den Versuchen verwendete ich die auf zwei Moleküle Isovaleraldehyd und ein Molekül Äthylendiamin berechneten Mengen (18 *g* : 8 *g*), schüttelte das Reactionsproduct mehrmals mit Äther aus und unterwarf die vereinigten ätherischen Auszüge nach kurzer Trocknung mit Chlorcalcium der fractionirten Destillation; die untere Schichte bestand zum grössten Theil aus Wasser. Nach einem geringen, aus Aldehyd bestehenden Vorlauf erhielt ich als Hauptfraction das Reactionsproduct als eine syrupartige wasserhelle Flüssigkeit, von eigenthümlich aromatischem Geruch, die bei 20 *mm* Druck constant zwischen 123—125° überging; als Rückstand erhielt ich eine geringe Menge einer gelblich gefärbten, zähflüssigen Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Behufs Reinigung wurde die Flüssigkeit einer abermaligen fractionirten Vacuumdestillation unterworfen und dann sofort der Elementaranalyse zugeführt.

Analyse:

I. 0·163 *g* Substanz gaben 0·4385 *g* CO_2 und 0·1785 *g* H_2O.
0·1715 *g* Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 24° und einem Drucke von 740 *mm* 23 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·201 *g* Substanz gaben 0·54 *g* CO_2 und 0·2205 *g* H_2O.
0·208 *g* Substanz gaben bei 19° und 744 *mm* Druck 26·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{24}N_2$
	I.	II.	
C	73·31	73·23	73·46
H	12·14	12·18	12·24
N	14·63	14·33	14·28

Digitized by Google

Unter Austritt zweier Moleküle Wasser aus zwei Molekülen Isovaleraldehyd und einem Molekül Äthylendiamin hatte sich demnach folgende Verbindung gebildet:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH_2.CH\boxed{O \quad H_2}N.CH_2$$
$$+ \quad | \quad =$$
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH_2.CH\boxed{O \quad H_2}N.CH_2$$

$$= 2H_2O + \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH_2.CH:N.CH_2$$
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.CH.CH_2.CH:N.CH_2.$$

Das so entstandene Product zeichnete sich durch stark basischen Charakter aus, war leicht löslich in Äther und Benzol, nur schwer löslich in Alkohol und Petroläther und veränderte sich rasch bei längerem Stehen an feuchter Luft. Versuchte ich, denselben bei normalem Druck zu destilliren, so trat nahe bei 250° totale Zersetzung ein, wobei wahrscheinlich sich höher zusammengesetzte Stickstoffbasen bildeten, da in den einzelnen Fractionen weder Aldehyd, noch Äthylendiamin nachweisbar waren. Gegen Wasser und Säuren verhielt sich die neue Verbindung genau ebenso wie die aus Isobutyraldehyd und Äthylendiamin entstandene, und wurden die entsprechenden Versuche in der schon besprochenen Weise ausgeführt.

Chloroplatinat. Zur besseren Charakterisirung des Reactionsproductes wurde dasselbe in die entsprechende Platindoppelsalzverbindung übergeführt, indem 2 *g* Substanz mit 40 *g* Äther verdünnt in Kältemischung mit einer gleichfalls stark gekühlten zweiprocentigen alkoholischen Salzsäure, in welcher Platinchlorid bis zur Sättigung gelöst war, so lange tropfenweise versetzt wurde, als noch ein Niederschlag entstand; derselbe wurde mit absolutem Alkohol und Äther wiederholt gewaschen, im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz gebracht und hierauf die Platinbestimmung ausgeführt.

Digitized by Google

Analyse:

I. 0·257 *g* Substanz gaben 0·082 *g* Platin.
II. 0·209 *g* Substanz gaben 0·067 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{24}N_2.2HCl.PtCl_4$
Pt.....	31·9	32·05	32·15

Das Platindoppelsalz war von gelber Farbe, amorph, in kaltem Wasser, Alkohol, sowie in Äther, Benzol und Petroläther so gut wie unlöslich, nur schwer löslich in heissem Wasser unter partieller Zersetzung; gegen Luft und Feuchtigkeit schien das Salz widerstandsfähiger zu sein.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Äthylendiamin.

War bei den eben besprochenen beiden Aldehyden der Gang der Reaction glatt und in der nach den Arbeiten von Mason und Combes vorauszusehenden Richtung verlaufen, so stiess ich bei dem nun zu besprechenden auf unerwartete Schwierigkeiten.

Liess ich Acetaldehyd direct auf Äthylendiamin einwirken, so trat die Reaction unter so heftiger Erwärmung ein, dass einerseits der angewandte Aldehyd zum grössten Theil verdampfte, anderseits der in Reaction getretene Theil des Aldehydes sich unter Verbreitung von Geruch nach Paraldehyd verharzte und aus dem Rückstande sich kein Reactionskörper isoliren liess. Ich war daher darauf bedacht, diesem Übelstande in der Weise zu begegnen, dass ich einerseits durch starke Verdünnung des Aldehydes und anderseits durch Kühlung dieses Gemisches den Reactionsverlauf zu mässigen trachtete.

24 *g* Acetaldehyd wurden mit 100 *g* gereinigtem Äther verdünnt, hierauf in kaltem Wasser gekühlt und nun tropfenweise ein Gemisch von 20 *g* Äthylendiamin und 5 *g* Wasser eingetragen, mit der Vorsicht, dass die Mischung sich nicht über 8—10° erwärmte, um Braunfärbung zu verhindern. Nach viertelstündigem Stehen hatten sich zwei Schichten gebildet, eine untere, dicke, aus welcher sich nach längerem Stehen ein

Digitized by Google

weisses Pulver abschied, und eine obere, ätherische, welche noch schwach nach Acetaldehyd roch. Von derselben wurde der Äther durch Abdampfen auf dem Wasserbade getrennt, der übrig gebliebene geringe Rückstand der fractionirten Destillation bei normalem Druck unterworfen; hiebei trat der Geruch nach Crotonaldehyd auf, eine kleine Fraction ging bei 110° über, der Rückstand war verharzt. Das Hauptreactionsproduct musste daher in der unteren, dicken, von festen Partikelchen durchsetzten Schichte enthalten sein. Dieselbe wurde auf eine gut saugende Thonplatte gebracht, und bereits nach wenigen Minuten erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einer weissen, ungemein leichten, federartigen, feinkrystallinischen Masse, während der übrige Theil der Flüssigkeit von der Thonplatte aufgenommen wurde. Dieses Verfahren war zwar wenig ökonomisch und in Folge des Aufsaugens der Thonplatte mit nicht unbedeutenden Verlusten verbunden, aber es war, wie die späteren Zeilen zeigen, der einzige Weg, um in kurzer Zeit mir den Reactionskörper in fast tadelloser Reinheit zu beschaffen. Liess man nämlich die beiden Schichten längere Zeit übereinander stehen, so schieden sich zwar auch Krystalle aus, die Flüssigkeit verdickte sich jedoch unter Braunfärbung immer mehr und mehr, und es gelang dann nur sehr schwer, aus dieser zähflüssigen rothbraunen Masse auch nur einen kleinen Theil der neuen Verbindung zu isoliren.

Das vom Thonteller entfernte, feinkrystallinische, weisse Pulver versuchte ich nun umzukrystallisiren, ein Versuch, der mir eigentlich nur einmal in tadelloser Weise gelang, indem ich dem Pulver gerade so viel absoluten Alkohol, als zur Lösung nöthig war, hinzufügte, filtrirte und hierauf mit einem grossen Überschuss von Äther so lange versetzte, bis eine schwache Opalescenz eintrat, und dann unter sehr starker Kühlung einige Zeit stehen liess. Nach dieser Zeit hatten sich am Boden des Gefässes prachtvolle, regelmässig ausgebildete, rhomboëdrische, schwach gelblich gefärbte Krystalle abgeschieden, welche mit Äther einigemal gewaschen und hierauf im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse waren jedoch diese grossen Krystalle in Nichts verschieden von jenem feinen Pulver auf der Thonplatte.

Digitized by Google

und ich verwendete in der Folge dieses für die weiteren Untersuchungen.

Die wässerige Lösung der neuen Verbindung zeigte stark basische Reaction, der Schmelzpunkt lag zwischen 111 bis 113° bei leichter Bräunung der Substanz, wahrscheinlich von partieller Zersetzung herrührend. Das Pulver war leicht löslich in kaltem und heissem Wasser oder Alkohol, schwer löslich hingegen in warmem Benzol und Toluol, ganz unlöslich in Äther. Ein Versuch, den Körper behufs eventueller Reinigung im Vacuum zu destilliren, misslang, indem bei 22 *mm* Druck und 59° totale Zersetzung eintrat und die bei 59—60° und 60—67° übergegangenen Fractionen nichts mehr mit der ursprünglichen Verbindung gemein hatten; der Rückstand stellte eine tiefbraun gefärbte, harzartige Masse dar; innerhalb des Kühlmantels hatten sich kleine Mengen, wahrscheinlich übersublimirter Krystalle angesetzt.

Das über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gebrachte Reactionsproduct zeigte, der Elementaranalyse unterworfen, nachstehendes Resultat.

Analyse:

I. 0·1565 *g* Substanz gaben 0·3515 *g* CO_2 und 0·1435 *g* H_2O.
0·143 *g* Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 22° und 748 *mm* Druck 23·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

II. 0·2045 *g* Substanz gaben 0·4605 *g* CO_2 und 0·1865 *g* H_2O.
0·125 *g* Substanz gaben bei 18° und 746 *mm* Druck 20 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{16}N_2O$	Berechnet für $C_6H_{12}N_2$	Berechnet für $C_4H_{10}N_2$
	I.	II.			
C	61·21	61·36	61·53	64·21	55·73
H	10·15	10·12	10·25	10·72	11·64
N	18·32	18·12	17·94	25·05	32·61

Die nach den Analysenresultaten aufgestellte Formel stimmte fast genau auf $C_8H_{16}N_2O = C_6H_{12}N_2 + CH_3.CHO$; es hatten sich demnach nicht ein oder zwei Moleküle, sondern drei Moleküle Acetaldehyd mit einem Moleküle Äthylendiamin in irgend einer Weise zu einer neuen Verbindung vereinigt.

Digitized by Google

Schon das äussere Aussehen der neuen Verbindung liess errathen, dass die Bildung des Körpers sich nicht analog wie beim Isobutyr- und Isovaleraldehyd vollzogen hatte, da das aus Wechselwirkung von zwei Molekülen Acetaldehyd und ein Molekül Äthylendiamin entstandene Product eher eine Flüssigkeit, und zwar von niedrigerem Siedepunkt, hätte darstellen müssen. Trotz zahlreicher, sorgfältig in verschiedenen Modificationen ausgeführter Versuche ist es mir nicht gelungen, zu dieser in erster Linie zu erwartenden Verbindung zu kommen, jedesmal hatte ich als Endproduct den festen Körper in der Hand.

Überlegt man nun, dass Äthylendiamin eine kräftige Base, der Acetaldehyd hingegen ein sehr leicht condensirbarer Körper ist, so lag nach der Auffassung des Herrn Hofrathes Lieben die Vermuthung nahe, dass sich vorerst unter dem Einflusse des Äthylendiamins zwei Moleküle Acetaldehyd zu Aldol condensirten und dieses so gebildete Aldol im Verein mit einem weiteren Molekül Acetaldehyd auf ein Molekül Äthylendiamin unter Austritt zweier Moleküle Wasser einwirkte.

$$\begin{array}{l} CH_3.CHOH.CH_2.CH\overline{|O \quad H_2|}N.CH_2 \\ \qquad\qquad CH_3.CH\overline{|O \quad H_2|}N.CH_2 \end{array} =$$

$$= 2H_2O + \begin{array}{r} CH_3.CHOH.CH_2.CH:N.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ CH_3.CH:N.CH_2. \end{array}$$

Um einen näheren Einblick in die Höhe des Moleculargewichtes der neuen Verbindung zu erhalten, wurde dasselbe nach Raoult's Gefrierpunkt-Erniedrigungsmethode mit dem Eykmann'schen Depressimeter zu bestimmen gesucht. Die hiebei beobachtete Schwierigkeit lag in der Wahl eines passenden Lösungsmittels, denn in Folge der leichten Zerleglichkeit der Substanz erwiesen sich sowohl Wasser, als auch Phenol, Naphtalin, Äthylenbromid und Essigsäure als für diesen Versuch unbrauchbar; ich wählte daher Thymol, welches zwar obgenannten Übelstand nicht völlig zu beseitigen im Stande war, so dass die gefundenen Molecularwerthe nicht scharf stimmten, doch wiesen sie nicht auf ein kleineres Molekül hin.

Digitized by Google

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Lösungsmittel: Thymol (11·507 *g*). Constante: 92.

	Gefunden	Berechnet
0·183 *g* Substanz . . . Depression = 1·03°	142·01	156
0·389 *g* Substanz . . . Depression = 1·8°	172·7	

Ein dritter Versuch, bei noch stärkerer Concentration die Bestimmung durchzuführen, scheiterte an der theilweisen Zersetzung der Substanz unter Braunfärbung des Lössungsmittels.

Platindoppelsalzverbindung. Einen sichereren Beweis für die Zusammensetzung der Verbindung erlangte ich mit Hilfe des Platindoppelsalzes, dessen Bildung glatt vor sich ging. 5 *g* der reinen Substanz, in 50 *g* absolutem Alkohol gelöst, wurden mit einer zweiprocentigen alkoholischen, mit Platinchlorid gesättigten Salzsäure unter guter Kühlung tropfenweise versetzt; der entstandene amorphe Niederschlag war gelblich gefärbt, schwer löslich in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, unter theilweiser Zersetzung, hingegen unlöslich in kaltem und heissem Alkohol, Äther und Benzol. Das über Schwefelsäure im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz gebrachte Pulver zeigte beim Abglühen nachfolgenden Gehalt an Platin.

Analyse:

I. 0·111 *g* Substanz gaben 0·038 *g* Platin.
II. 0·2025 *g* Substanz gaben 0·0695 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{16}N_2O.2HCl.PtCl_4$
Pt.....	34·23	34·32	34·37

Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser. Nach der Bildungsweise der neuen Verbindung waren bei der Zersetzung derselben mit Wasser Aldehyd, Äthylendiamin und eventuell Aldol zu erwarten.

10 *g* Substanz wurden mit 50 *g* Wasser eine Stunde unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade mässig erwärmt; hiebei machte sich schon zu Beginn des Erwärmens starker Geruch

Digitized by Google

nach Acetaldehyd und Crotonaldehyd bemerkbar; hierauf wurde im Vacuum fractionirt destillirt, wobei als Hauptfraction Wasser, dann zwischen 44—45° Äthylendiamin überging; der hinterbliebene Rückstand bildete eine nicht weiter destillirbare, braune, harzartige Masse. Nach dem auftretenden Geruch nach Crotonaldehyd zu schliessen, hatte sich durch das längere Erwärmen auf dem Wasserbade das Aldol wahrscheinlich in Crotonaldehyd und Wasser gespalten. Nach diesen Erfahrungen modificirte ich den Versuch dahin, dass ich die Substanz mit Wasser einfach einige Tage in verschlossenem Gefässe bei Zimmertemperatur stehen liess, um so eventuell zum Aldol zu gelangen. Schon nach mehrstündigem Stehen war die Zersetzung eingeleitet, indem beim Lüften des Stöpsels sofort der Geruch nach Acetaldehyd, stark gemischt mit Crotonaldehyd, bemerkbar war. Die hierauf durchgeführte fractionirte Destillation bei verringertem Druck lieferte neben einer geringen Menge Harz dieselben Zersetzungsproducte wie bei dem ersten Versuche, mit dem Unterschiede, dass bei einem Drucke von 21 *mm* bei 85—90° einige Tropfen eines zähflüssigen Öles übergingen, welches ich jedoch nach den anderen Eigenschaften nicht ohne allen Zweifel als Aldol anzusprechen in der Lage war; es lag daher die Vermuthung nahe, dass in Folge der Gegenwart des Äthylendiamins und Wassers sich das Aldol jedesmal in Crotonaldehyd und Wasser gespalten hatte.

Hatte die Zersetzung des Reactionsproductes mit Wasser auch noch keine ganz genügenden Anhaltspunkte für den Aufbau der neuen Verbindung gegeben, so lieferte, wie ich glaube, der folgende Versuch einen stichhältigen Beweis für die Constitution des Körpers, insoferne er zeigt, dass die Aldolbildung aus Acetaldehyd bei Gegenwart von Äthylendiamin thatsächlich erfolgt, und dass man unter gewissen Bedingungen das Aldol als solches festzuhalten in der Lage ist. 30 *g* Acetaldehyd wurden mit 200 *g* Wasser verdünnt und unter starker Kühlung mittelst Kältemischung partienweise ein Gemisch von 3 *g* Äthylendiamin und 10 *g* Wasser eingetragen und hierauf so lange stehen gelassen, bis die Flüssigkeit sich schwach gelb färbte und nur mehr wenig nach Acetaldehyd roch. (Bei stärkerer Gelb- bis Braunfärbung war die Einwirkung wahr-

Digitized by Google

scheinlich bereits zu weit vorgeschritten und die Ausbeute an Aldol demgemäss eine nur geringe.) Die dicklich gewordene Masse wurde nun wiederholt mit Äther ausgeschüttelt (in der wässerigen Schichte konnte man unschwer unverändertes Äthylendiamin nachweisen), die vereinigten ätherischen Auszüge mit einer geringen Menge schwach salzsauren Wassers behufs Entfernung etwa mitgerissenen Äthylendiamins gewaschen, hierauf abermals mit destillirtem Wasser in geringer Menge ausgeschüttelt und zum Schlusse die Hauptmenge des Äthers am Wasserbade bei mässiger Temperatur abdestillirt. Der Rückstand wurde nun im Vacuum der fractionirten Destillation unterworfen, wobei nach einem geringen Vorlauf die Hauptpartie bei einem Drucke von 20 *mm* zwischen 95—99° als eine dicke Flüssigkeit überging, welche sich in der Vorlage spontan erwärmte und nach einigen Tagen unter Zunahme der dicken Consistenz Krystalle abschied; mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gab sie die Silberspiegelreaction. Nach diesen Eigenschaften war es zweifellos, dass die Flüssigkeit Aldol war, und es erscheint daher die früher ausgesprochene Annahme über den Reactionsverlauf zwischen drei Molekülen Acetaldehyd und einem Molekül Äthylendiamin unter Zugrundelegung einer aldolisirenden Wirkung des letzteren gerechtfertigt.

Einwirkung von Äthylendiamin auf Glyoxal.

Nachdem ich so bei drei Vertretern einwerthiger Aldehyde der Fettsäurereihe die Einwirkung des Äthylendiamins untersucht hatte, schien es nicht uninteressant, das Verhalten desselben zu Doppelaldehyden, und zwar bei dem einfachst zusammengesetzten, dem Glyoxal näher zu betrachten. Verlief die Einwirkung in der Weise, dass ein Molekül Glyoxal auf ein Molekül Äthylendiamin in der bekannten Weise reagirte, so war als Einwirkungsproduct eine ringförmig geschlossene Verbindung von nachstehender Formel zu erwarten:

$$\begin{array}{l} CH:N.CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH:N.CH_2. \end{array}$$

Freilich erwuchsen Schwierigkeiten aus der unvollkommenen Reinheit des Glyoxals, denn auch das nach den Angaben

Digitized by Google

Forcrand's[1] im Laboratorium aus Paraldehyd dargestellte Präparat erwies sich nicht als völlig aschenfrei, und auch die Löslichkeitsverhältnisse gegen Wasser, Alkohol und Äther widersprachen etwas den vorliegenden Angaben.

Glyoxal und Äthylendiamin, direct zusammengebracht, wirken so heftig aufeinander ein, dass unter stürmischer Erwärmung bei theilweiser Kohlenabscheidung die ganze Masse zersetzt wird. Ich löste nun 4 *g* Glyoxal in 50 *g* 90 procentigen Alkohol auf und fügte die berechnete Menge, 5 *g* Äthylendiamin hinzu; da hiebei keine merkliche Erwärmung stattfand, so erhitzte ich unter Rückflusskühlung eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei sich schon nach kurzer Zeit die ganze Masse braungelb färbte. Da sich nach dem Abkühlen keinerlei Krystalle ausschieden, so dampfte ich die Hauptmasse des Alkohols ab und stellte den Rückstand über Schwefelsäure ins Vacuum. Die Masse trocknete immer mehr ein, zum Schlusse hinterblieb mir eine braungelbe, schwach durchsichtige, lamellenartige Substanz; alle Versuche dieselbe zum Krystallisiren zu bringen, und dadurch einen Weg zur Reinigung in der Hand zu haben, schlugen fehl. Das auf diesem Wege gewonnene Product konnte leicht mit Glyoxal oder Äthylendiamin verunreinigt sein, und um diese zu entfernen, löste ich dasselbe abermals in Alkohol und nahm nun durch successiven Zusatz von Äther eine fractionirte Fällung in drei Partien vor; die Niederschläge wurden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, zeigten jedoch dem äusseren Habitus und sonstigen Eigenschaften nach, sowie nach den Ergebnissen der Elementaranalyse keinen nennenswerthen Unterschied untereinander. Die im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz gebrachte und hierauf der Elementaranalyse unterworfene Substanz, gab nachfolgendes Resultat.

Analyse:

I. 0·302 *g* Substanz gaben 0·5785 *g* CO_2 und 0·211 *g* H_2O.
0·14 *g* Substanz gaben nach Dumas' Methode bei 20° und 750 *mm* Druck 38 cm^3 feuchten Stickstoff.

[1] Forcrand, Bull. soc. chemiq., vol. 41, p. 242.

Digitized by Google

II. 0·22 *g* Substanz gaben 0·422 *g* CO_2 und 0·1495 *g* H_2O.
0·104 *g* Substanz gaben bei 20° und 740 *mm* Druck 28·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_4H_6N_2$	Berechnet für $C_8H_{14}N_4O$
G	52·21	52·27	58·46	52·74
H	7·74	7·54	7·32	7·69
N	30·64	30·5	34·21	30·76

Wie die Analyse zeigt, liegen die gefundenen Werthe weit ab von der erwarteten Verbindung; es musste der entstandene Körper noch Sauerstoff enthalten und daher entweder verunreinigt oder in ganz anderer Weise aufgebaut sein. Stellt man nach obigen Analysenzahlen die Formel auf, so gelangt man zu einem Körper $C_8H_{14}N_4O$, welcher nach Auffassung des Herrn Hofrathes Lieben durch Wechselwirkung von zwei Molekülen Glyoxal und zwei Molekülen Äthylendiamin unter Austritt dreier Moleküle Wasser enstanden sein könnte, etwa nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH\boxed{O \quad H_2}N.CH_2.CH_2.NH\boxed{H \quad O}HC \\ \quad\quad + \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad + \quad\quad | \\ CH\boxed{O \quad H_2}N.CH_2.CH_2.NH\boxed{H \quad}OHC \end{array} =$$

$$= 3H_2O + \left.\begin{array}{l} CH:N.CH_2.CH_2.NH \\ | \\ CH:N.CH_2.CH_2.NH \end{array}\right\rangle CH.CHO.$$

Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 145—146° unter schwacher Braunfärbung und war im Wasser und Alkohol ziemlich leicht löslich. Mit Wasser einige Zeit unter Rückflusskühlung auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf unter verringertem Druck der fractionirten Destillation unterzogen, konnte ich den Antheilen bei 21 *mm* Druck zwischen 38—45° Äthylendiamin unschwer nachweisen, im dunkelgefärbten Rückstand musste voraussichtlich Glyoxal gelöst sein, dessen Agnoscirung mir jedoch nicht mit völliger Sicherheit gelang.

Platindoppelsalzverbindung. Eine weitere Bestätigung für die Zusammensetzung der neuen Verbindung erhielt

Digitized by Google

ich, als es mir gelang, daraus ein Platindoppelsalz darzustellen. 2 *g* Substanz wurden in 50 *g* absolutem Alkohol gelöst, stark gekühlt und mit einer zweiprocentigen, mit Platinchlorid gesättigten alkoholischen Salzsäure tropfenweise versetzt; der auf einem Filter gesammelte, mit Alkohol und Äther wiederholt gewaschene, rothbraune, amorphe Niederschlag zeigte, über Schwefelsäure im Vacuum zur Gewichtsconstanz gebracht, folgenden Gehalt an Platin:

Analyse:

I. 0·1665 *g* Substanz gaben 0·0545 *g* Platin.
II. 0·157 *g* Substanz gaben 0·052 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	Berechnet für
	I.	II.	$C_8H_{14}N_4O.2HCl.PtCl_4$	$C_4H_6N_2.2HCl.PtCl_4$
Pt	32·73	33·12	32·85	39 55

Nach vorliegendem Resultate schien nun die Annahme bestätigt zu sein, dass wirklich die Verbindung von zwei Molekülen Glyoxal mit zwei Molekülen Äthylendiamin vorliegt; doch sind zur sicheren Feststellung der Constitution noch weitere Versuche erforderlich.

Mit Freuden nehme ich die Gelegenheit wahr, am Schlusse dieser Ausführungen meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Hofrath Lieben, für das lebhafte Interesse, welches er dieser Arbeit entgegen brachte, und für die wichtigen Rathschläge, die er mir im Verlauf derselben zu Theil werden liess, meinen innigsten und wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Über *o*-substituirte Alkylaniline

von

P. Friedlaender.

Aus dem chemischen Laboratorium des k. k. technolog. Gewerbemuscums.

Wiederholt wurde in den letzten Jahren auf den Einfluss hingewiesen, den eine orthosubstituirende Gruppe in aromatischen Verbindungen auf die Reactionsfähigkeit einer bereits vorhandenen ausübt.

Besonders gut studirt sind die Verhältnisse bei aromatischen Carbonsäuren. Der Eintritt zweier *o*-substituirenden Gruppen erschwert, respective verhindert hier die Esterificirbarkeit der Carboxylgruppe; die betreffenden Säuren bleiben ganz oder nahezu unangegriffen, wenn man sie nach der gewöhnlichen Methode mittelst Alkohol und Mineralsäure in ihre Ester überzuführen sucht, und dieses Verhalten wurde von V. Meyer[1] an so zahlreichen Beispielen constatirt, dass man es gegenwärtig als ein allgemein Gesetzmässiges zur Bestimmung der Constitutionstellung unbekannter Carbonsäuren zu verwerthen berechtigt ist.

In engem Zusammenhang mit dieser »Esterregel« stehen offenbar die anormalen Umsetzungsverhältnisse einiger nahe verwandter *o*-substituirter Verbindungen, so die auffallende Beständigkeit *oo*-substituirter Säurenitrile,[2] -Amide, -Chloride[3] und -Ester gegen verseifende Agentien und die Unfähigkeit *oo*-disubstituirter Ketone[4] Oxime zu liefern.

---

[1] Ber., *27*, 510, 1580, 3146; *28*, 182, 3117; *29*, 830.

[2] Küster und Stallberg, Ann., *278*, 207.

[3] Sudborough, Journ. chem. Soc., 1895, 587.

[4] V. Meyer, Ber., *29*, 830.

Digitized by Google

Dass in all diesen Fällen die Ursache der geringen Reactionsfähigkeit auf räumliche Verhältnisse, auf den »schützenden« Einfluss der *o*-substituirenden Gruppen zurückzuführen ist, kann um so weniger zweifelhaft sein, als es J. v. Loon und V. Meyer[1] nachzuweisen gelang, dass das abnorme Verhalten um so prägnanter hervortritt, je grösser die substituirende Gruppe ist.

Die hier ermittelten Regeln gelten nur für Ketoderivate der Benzol- und Naphtalinreihe. Inwiefern oder wie stark die Reactionsfähigkeit anderer Gruppen durch *o*-Substitution beeinträchtigt wird, darüber liegen vorläufig nur vereinzelte Beobachtungen vor, aus denen sich Gesetzmässigkeiten nicht ableiten lassen; immerhin sind auch hier einige auffallende Thatsachen bekannt, die auf ähnliche Verhältnisse schliessen lassen, und es schien mir von Interesse, das experimentelle Material soweit zu vermehren, dass es sich unter einem Gesichtspunkt zusammenfassen liess.

Angeregt wurde die nachstehende Untersuchung durch einige Beobachtungen aus der Farbenindustrie. Es war schon lange bekannt, dass Dimethylanilin und Dimethyl-*o*-Toluidin trotz analoger Constitution in ihrem Verhalten grosse Abweichungen von einander zeigen. Dimethylanilin liefert mit salpetriger Säure glatt Nitrosodimethylanilin, vereinigt sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen und lässt sich mit Aldehyden zu Tetramethyldiamidodiphenylmethanderivaten condensiren — Reactionen, die für die Theerfarbenfabrikation von ganz ausserordentlicher Wichtigkeit geworden sind, zumal sie nicht auf das Dimethylanilin beschränkt sind, sondern sich auf alle Dialkylderivate des Anilins (Äthyl, Benzyl, Sulfobenzyl etc.) ausdehnen lassen. In allen Fällen wird hierbei das *p*-Wasserstoffatom des Dialkylanilins durch Stickstoff oder Kohlenstoff substituirt, und es ist deshalb selbstverständlich, dass Dialkylaniline mit substituirtem *p*-Wasserstoff wie Dimethyl-*p*-toluidin analoge Umsetzungen nicht zeigen. Schwerer verständlich ist es, dass, während sich Dimethyl-*m*-toluidin wie Dimethylanilin verhält, Dimethyl-*o*-toluidin sich mit salpetriger Säure und mit

[1] Ber., *29*, 839.

Digitized by Google

Aldehyden nicht vereinigt, mit Diazoverbindungen nur sehr schwierig und unvollständig combinirt, so dass seine technische Verwendung bisher ausgeschlossen war.

Dagegen machte A. Weinberg die interessante Beobachtung, dass Monomethyl(alkyl)-*o*-Toluidin in manchen Reactionen mehr dem Dimethyl-, als dem Monomethylanilin entspricht. Es liefert eine *p*-Nitrosoverbindung und lässt sich mit Aldehyden zu *o*-Ditolylmethanderivaten condensiren unter Bedingungen, unter denen Monoalkylaniline Nitrosamine und Benzylidencondensationen liefern. Diese Analogie, die sich auch bei verschiedenen Derivaten verfolgen lässt, führte in der Folge zu verschiedenen technisch wichtigen Verwendungen des Monoalkyl-*o*-Toluidins an Stelle von Dialkylanilin bei Farbstoffdarstellungen.

Offenbar sind diese Anomalien auf den Einfluss des *o*-ständigen Methyls im Di- und Monomethyl-*o*-toluidin auf das Stickatom zurückzuführen. Sämmtliche oben erwähnten Reactionen verlaufen wohl so, dass zuerst intermediär eine Addition des betreffenden Reagens (salpetrige Säure, Aldehyde, Diazoverbindungen etc.) an das Stickstoffatom stattfindet, worauf sofort eine Umlagerung zu dem *p*-Substitutionsderivat eintritt. Durch die *o*-Methylgruppe wird der Vorgang erschwert und eventuell ganz verhindert, wenn die Beweglichkeit des Stickstoffatoms überdies noch durch Dialkylirung herabgesetzt wird.

Es galt nun zu entscheiden, ob auch andere *o*-substituirende Gruppen die Eigenschaften des Dialkylanilins in analoger Weise modificiren. Zu diesem Zweck stellte ich eine grössere Zahl derartiger Verbindungen dar (die nur zum kleineren Theile bekannt und überdies nicht ganz correct beschrieben waren), und fand übereinstimmend, dass alle *o*-substituirten Dialkylaniline (mit unbesetzter Parastellung) weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden reagiren. Die Combinationsfähigkeit mit Diazoverbindungen ist nicht vollständig aufgehoben, aber sehr stark herabgedrückt, so dass es nur bei Anwendung sehr combinationsfähiger Diazoverbindungen (*p*-Nitranilin) und grosser Concentration bei einigen dieser Verbindungen gelingt, sie zum Theil in Azofarbstoffe überzuführen.

Digitized by Google

Parallel mit dieser chemischen Anomalie geht eine sehr merkwürdige physikalische. Während der Siedepunkt des Anilins und seiner *p*- und *m*-Derivate beim Übergang in die Mono- und Dialkylderivate regelmässig entsprechend der Vermehrung des Moleculargewichtes eine Steigerung erfährt, sieden die *o*-substituirten Monoalkylaniline zwar höher als die entsprechenden Aniline, beim Eintritt einer zweiten Alkylgruppe (Methyl, Äthyl) tritt aber regelmässig eine Siedepunktserniedrigung ein. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, sieden daher die Dialkylaniline der Orthoreihe durchgängig niedriger als die Monoalkylverbindungen.

	Unalkylirt	Monomethyl	Dimethyl	Monoäthyl	Diäthyl
Anilin	183°	192°	192°	203°	213°
p-Toluidin	198	206	208	217	229
m-Toluidin	202	206	207	222	231
o-Toluidin	198	207	183	214	206
o-Phenetidin	229	219	211	238	232
o-Chloranilin	207	214	206		
o-Xylidin	223	223	199—200		

Diese Anomalie scheint auch bei den Derivaten der *o*-substituirten Dialkylaniline aufzutreten; so siedet *p*-Amido-monoäthyl-*o*-Toluidin bei 272°, *p*-Amidodiäthyl-*o*-Toluidin dagegen bei 261°.

Eine Ursache für diese auffallende Erscheinung zu finden, dürfte nicht ganz leicht sein. Am nächsten liegt es wohl, stereochemische Gründe anzunehmen, doch scheint es mir bei dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse von der Benzolform verfrüht, sich darüber präcisere Vorstellungen zu machen.

Es war zwar zu erwarten, dass die oben geschilderten Abweichungen bei di-*o*-substituirten Anilinen und deren Alkylderivaten noch ausgeprägter auftreten würden. Leider sind derartige Verbindungen, die gleichzeitig eine freie Parastellung besitzen, sehr schwer zugänglich, und ich habe mich vorläufig

Digitized by Google

auf die Untersuchung des *o*-*o*-Xylidins von der Stellung $CH_3 : NH_2 : CH_3 = 1 : 2 : 3$ beschränken müssen. Das Ergebniss war hier das vorauszusehende; bereits das Monoalkylxylidin zeigt Indifferenz gegen Aldehyde und Diazoverbindungen, und die geringe Reactionsfähigkeit geht auch aus der überraschend grossen Beständigkeit der Acetylverbindung hervor, die weder durch Säuren, noch durch Alkalien verseift werden konnte.

Hervorzuheben ist auch hier die Erniedrigung des Siedepunktes beim Methyliren, die der chemischen Indifferenz entspricht; es siedet daher hier bereits das Monomethylxylidin tiefer als das Xylidin selbst.

	Unalkylirt	Mono-methyl	Dimethyl	Mono-äthyl	Diäthyl
v-*m*-Xylidin, Siedepunkt	215—216°	206—207°	195—196°	217—218°	220—221°

Ein Theil der nachstehenden Versuche wurde zusammen mit Herrn Dinesmann ausgeführt.

Monoäthyl-*o*-Toluidin.

Die Verbindung wird gegenwärtig in grossem Maassstabe technisch durch Erhitzen von *o*-Toluidin mit Alkohol und Salzsäure dargestellt und kommt nahezu rein in den Handel. Zur völligen Reinigung wurde sie in ihr Nitrosamin überführt und aus letzterem durch Zinn und Salzsäure regenerirt. Bemerkenswerth, weil an Dimethylanilin erinnernd, ist der leichte Übergang des Nitrosamins in die *p*-Nitrosoverbindung — es genügt zu dieser Umlagerung, die von O. Fischer in analogen Fällen nur mit alkoholisch-ätherischer Salzsäure vorgenommen werden konnte, Stehenlassen mit wässeriger Salzsäure —, so dass die Darstellung des *p*-Nitrosoäthyl-*o*-Toluidins auch in einer Operation, vom Äthyl-*o*-Toluidin ausgehend, ausgeführt werden kann.

Der Siedepunkt wurde bei 214° (corr.) gefunden, in Übereinstimmung mit der Angabe von A. Weinberg,[1] entgegen der Angabe von Städel und Reinhardt[2] (204—206°).

[1] Ber., *25*, 1612.

[2] Ber., *16*, 31.

Digitized by Google

Die Reactionsfähigkeit der Verbindung gegen Aldehyde geht aus folgendem Versuch hervor. 30 *g* Äthyl-*o*-Toluidin (2 Moleküle) wurden mit 10 *g* 40procentiger Formaldehydlösung (etwas mehr als 1 Molekül) und überschüssiger concentrirter Salzsäure 3 Stunden auf 90—110° erhitzt. Die schwach gelb gefärbte, syrupöse Lösung wurde hierauf mit Natronlauge versetzt und die ausfallende grünliche Masse bis zur Schmelzpunktconstanz (zweimal) aus Alkohol umkrystallisirt.

I. 0·2842 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8378 *g* CO_2 und 0·2340 *g* H_2O.
II. 0·2911 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·8585 *g* CO_2 und 0·2358 *g* H_2O.
III. 0·2110 *g* Substanz gaben 18 cm^3 N bei 752 *mm* und 15·5°.

	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80·85	80·39	80·43	—
H	9·22	9·12	9·00	—
N	9·93	—	—	10·25

Zusammensetzung und Eigenschaften lassen die Verbindung als Diäthyldiamidodi-*o*-Tolylmethan erscheinen, das sich bei obiger Condensation in einer Ausbeute von 90 bis 95% der Theorie bildet. Schwach gelblich gefärbte Nädelchen oder Blättchen vom Schmelzpunkt 96°, leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, schwerer in kaltem Alkohol und Äther, fast unlöslich in Ligroin. Unter vermindertem Druck (40 *mm*) destillirt die Verbindung nahezu unzersetzt bei circa 300°. Jodwasser färbt die alkoholische Lösung schwach grün, Brom anfangs schön violett, dann grünlich, endlich missfarben. Beim Erhitzen mit Schwefel und Anilin bildet sich ein orangerother, mit Schwefel und Salmiak ein gelber Auraminfarbstoff. Das salzsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, das Platindoppelsalz bildet kleine rothe Krystalle, die bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

Im Hinblick auf die Unfähigkeit des Diäthyl-*o*-Toluidins mit Formaldehyd ein analoges Product — das Tetraäthyl-

Digitized by Google

diamidodi-*o*-Tolylmethan — zu bilden wurde versucht, diese Verbindung durch Äthyliren der obigen zu erhalten. Sie entsteht in der That aus der secundären Base bei mehrstündigem Erhitzen mit 2 Molekülen Jodäthyl und Ätzkali am Rückflusskühler und bildet ein bei gewöhnlicher Temperatur nicht unzersetzt siedendes, schwach gelb gefärbtes Öl, das bei 26 *mm* bei circa 235—245° destillirt.

I. 0·2351 *g* Sustanz gaben bei der Verbrennung 0·7019 *g* CO_2.
II. 0·2645 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·7936 *g* CO_2 und 0·2419 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{28}H_{34}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	81·65	81·40	81·82
H.....	10·06	—	10·15

Monoäthyl-*o*-Phenetidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\NHC_2H_5\end{matrix}.$$

Die bisher noch nicht beschriebene Verbindung wurde durch Äthyliren von *o*-Phenetidin mit 1 Molekül Jodäthyl in üblicher Weise dargestellt und durch ihr Nitrosamin gereinigt. Sie stellt ein bei 238° siedendes farbloses Öl dar, lässt sich mit Formaldehyd condensiren und liefert mit Diazoverbindungen rothe Azofarbstoffe.

0·2100 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5583 *g* CO_2 und 0·1720 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{10}H_{15}NO$	Gefunden
C.....	72·72	72·50
H.....	9·09	9·10

Diäthyl-*o*-Phenetidin.

$$C_6H_4\begin{matrix}OC_2H_5\\N(C_2H_5)_2\end{matrix}.$$

Die durch Äthyliren von Phenetidin erhaltene Base siedet bei 231—233°. Ihr Platindoppelsalz ist in Wasser, Salzsäure

Digitized by Google

und Alkohol leicht löslich und fällt aus alkoholischer Lösung auf Zusatz von Äther in hellgelben Nadeln. Mit Formaldehyd, wie mit salpetriger Säure tritt keine merkliche Reaction ein. Dagegen combinirt die Verbindung mit *p*-Nitrodiazobenzol, wenn auch langsam und unvollständig unter Bildung eines rothen Azofarbstoffes.

0·4100 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 1·1192 *g* CO_2 und 0·3697 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{19}NO$	Gefunden
C.....	74·61	74·45
H.....	9·84	10·02

Monomethyl-*o*-Nitranilin.

$$C_6H_4 \begin{matrix} NO_2 \\ NH.CH_3 \end{matrix}.$$

Die Verbindung wurde bereits von W. Hempel[1] durch Erhitzen von *o*-Nitroanisol mit Methylamin und von E. Bamberger[2] durch Umlagerung des Diazobenzolsäuremethylesters gewonnen. Wie sich aus dem Folgenden ergibt, lässt sie sich, wenn auch nicht sehr bequem, durch Methyliren von *o*-Nitroanilin darstellen.

Gleiche Moleküle Jodmethyl und *o*-Nitranilin werden circa 7 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt, der Rohrinhalt mit Natronlauge versetzt und mit Wasserdampf destillirt. Das übergehende orangerothe Öl erstarrt beim Abkühlen, wird durch Absaugen auf gekühlten Thonplatten von etwas Dimethylverbindung getrennt und zweimal auf Ligroin umkrystallisirt. Die Reaction verlauft unter den angegebenen Bedingungen nicht sehr glatt. Neben Zersetzungsproducten und etwas Dimethyl-*o*-Nitranilin bilden sich auch jodähnliche, aus Alkohol schön krystallisirende Tafeln einer Verbindung, die nach ihren Eigenschaften und einer Jodbestimmung (gefunden

[1] Journal für pract. Chemie, *41*, 164.

[2] Ber., *27*, 368.

Digitized by Google

67·78% J, berechnet 67·11) als das Jodadditionsproduct des Dimethyl-*o*-Nitranilinjodmethylats $C_6H_4NO_2N(CH_3)_3J_3$ anzusprechen ist. Den Angaben von Bamberger über das Monomethyl-*o*-Nitranilin wäre noch hinzuzufügen, dass sein Sulfat, im Gegensatz zu dem des Dimethyl-*o*-Nitranilins, in absolutem Alkohol leicht löslich ist. Mit Formaldehyd entsteht in concentrirter salzsaurer Lösung ein nicht näher untersuchtes Condensationsproduct.

Dimethyl-*o*-Nitranilin.

$$C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\N(CH_3)_2\end{matrix}.$$

Die Verbindung entsteht beim Methyliren von *o*-Nitranilin neben Zersetzungsproducten, deren Entfernung nicht bequem ist. Vortheilhafter ist folgende Methode. Nach den Beobachtungen von Laubenheimer[1] und Lobry de Bruyn[2] geht *o*-Dinitrobenzol beim Erhitzen mit Ammoniak in *o*-Dinitranilin über. In analoger Weise reagiren fast sämmtliche fette und aromatische Amine (D. R. P. 72253, Chemische Fabrik Bettenhausen, Marquart & Schulz). Da *m*- und *p*-Dinitrobenzol nicht reagiren, ist es nicht nothwendig, von reinem *o*-Dinitrobenzol auszugehen, man kann vielmehr die Rückstände verwenden, die beim Umkrystallisiren des technischen *m*-Dinitrobenzols in der Mutterlauge bleiben.

42 *g* dieser Rückstände, die alle drei isomeren Dinitrobenzole enthalten, wurden mit 30 *g* 33procentiger Dimethylaminlösung und 50 *g* Alkohol kurze Zeit im Rohr auf dem Wasserbade erwärmt (die Umsetzung tritt unter Rothfärbung auch schon bei längerem Stehen in der Kälte ein) und der Röhreninhalt nach dem Verjagen des Alkohols und Dimethylamins wiederholt mit 20procentiger Salzsäure ausgekocht. Aus der mit Äther extrahirten sauren Lösung fällt Natronlauge das Dimethyl-*o*-Nitranilin als braunes Öl. Zur Reinigung wird es zweckmässig mit Dampf destillirt oder in absolut alkoholischer Lösung durch Zusatz von etwas concentrirter Schwefelsäure

[1] Ber., *11*, 1155.

[2] Ber., *26*, 267.

Digitized by Google

als Sulfat gefällt, das bei einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol in langen farblosen Nadeln erhalten werden kann. Die Verbindung bildet ein rothgelbes Öl, das auch bei —15° nicht fest wird. Beim Erhitzen zersetzt sie sich unter lebhafter Entwicklung von Stickoxyden. Das Sulfat und Hydrochlorat sind in Wasser sehr leicht löslich und werden dadurch unter Gelbfärbung partiell dissociirt. Das Platindoppelsalz bildet schwerlösliche, kurze, gelbe Nadeln.

	Berechnet für $(C_6H_4{}^{NO_2}_{N(CH_3)_2}HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt.....	26·18	26·35

Die Verbindung reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden oder Diazoverbindungen.

Alkylderivate des *o*-Cyananilins (*o*-Amidobenzonitrils).

Das Ausgangsmaterial für obige Verbindung bildete *o*-Nitranilin, das nach der Sandmeyer'schen Methode in *o*-Nitrobenzonitril übergeführt wurde. Letzteres lässt sich statt durch Destillation mit Wasserdampf (Ber. *28*, 151), bequemer durch Extraction mit Benzol von den mitausfallenden Kupferverbindungen trennen und wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure völlig rein erhalten. Die Reduction mit Zinn und Salzsäure erfolgt glatt, auf Zusatz von concentrirter Salzsäure zu der Lösung scheidet sich das salzsaure Salz des Amidobenzonitrils fast vollständig ab. Man filtrirt über Asbest, trägt (in der Kälte) in concentrirte Natronlauge ein und schüttelt schnell mit Äther aus. Die Bildung kleiner Quantitäten *o*-Amidobenzamid, die durch Einwirkung der Salzsäure aus dem Amidobenzonitril entstehen, ist hierbei nicht zu vermeiden, doch lassen sich beide Basen leicht von einander trennen, da *o*-Amidobenzonitril in kaltem Benzol und Ligroin sehr leicht, das Benzamid dagegen fast unlöslich ist. Der Schmelzpunkt der ganz reinen Verbindung liegt etwas höher (50—51°) als ihn J. Pinnow und E. Müller (Ber. *28*, 159) angeben (46—47°). Die Acetylverbindung krystallisirt

Digitized by Google

aus heissem Wasser in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 132·5°.

I. 0·2698 *g* Substanz gaben 0·6740 *g* CO_2 und 0·1216 *g* H_2O.
II. 0·1888 *g* Substanz gaben 0·4714 *g* CO_2 und 0·0892 *g* H_2O.
III. 0·2527 *g* Substanz gaben 37·8 cm^3 N bei 15° und 740 *mm*.

	Berechnet für $C_6H_4{}^{NHCOCH_3}_{CN}$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C.....	67·50	68·12	68·06	—
H.....	5·00	5·01	5·29	—
N.....	17·50	—	—	17·35

Monoäthyl-*o*-Amidobenzonitril. 10 *g* *o*-Amidobenzonitril wurden mit 13 *g* Jodäthyl und etwas Äthylalkohol 7 Stunden auf 140° erhitzt. Der Röhreninhalt erstarrt nach dem Verjagen des Alkohols in einer Kältemischung zum Theil krystallinisch und wird auf gekühlten Thonplatten abgesaugt, der Rückstand bei 25° in leicht siedendem Ligroin gelöst und durch Abkühlen auf —10° krystallisirt. Dasselbe Product erhält man auch durch Aufnehmen der Reactionsmasse in verdünnter Salzsäure, Ausfällen des Nitrosoamins durch Nitrit und Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei jedoch sehr beträchtliche Verluste nicht zu vermeiden sind. Die Verbindung bildet lange farblose Nadeln (aus Ligroin) vom Schmelzpunkt 32°, die sich sehr leicht in Alkohol und Äther, weniger in Ligroin, fast gar nicht in Wasser lösen.

I. 0·2179 *g* Substanz gaben 0·5857 *g* CO_2 und 0·1290 *g* H_2O.
II. 0·2289 *g* Substanz gaben 0·6159 *g* CO_2 und 0·1428 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_6H_4{}^{NHC_2H_5}_{CN}$	Gefunden	
		I.	II.
C.....	73·97	73·30	73·38
H.....	6·85	6·57	6·93

Die Base lässt sich mit Diazoverbindungen kuppeln. Ihre Acetylverbindung ist flüssig und siedet unter schwacher Zersetzung bei 268—275°.

Digitized by Google

Diäthyl-*o*-Amidobenzonitril wurde nur in kleiner Menge erhalten. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und zersetzt sich beim Destilliren unter Atmosphärendruck. Bei 95 *mm* siedet es bei circa 165—175°. Es vereinigt sich nicht mit Diazoverbindungen und gibt mit salpetriger Säure kein Nitrosoderivat.

Dimethyl-*o*-Chloranilin.

Die Verbindung wurde bereits von Th. Heidlberg[1] durch Methyliren von *o*-Chloranilin dargestellt, aber offenbar nicht vollständig von der gleichzeitig entstehenden Monomethylverbindung getrennt, was auch durch fractionirte Destillation kaum zu erreichen ist. Heidlberg gibt an, dass sich Dimethyl-*o*-Chloranilin mit Diazobenzolsulfosäure zu einem Azofarbstoffe vereinigt und mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung liefert.

Beide Angaben sind falsch; reines, durch salpetrige Säure von der Monomethylverbindung befreites Dimethyl-*o*-Chloranilin verhält sich hiebei inactiv, macht also keine Ausnahme von der bisher beobachteten Gesetzmässigkeit. Der Siedepunkt wurde in Übereinstimmung mit Heidlberg bei 206° gefunden.

Monomethyl-*o*-Chloranilin, in üblicher Weise aus seinem Nitrosoamin regenerirt, siedet bei 214°.

Alkylderivate des *v*-*m*-Xylidins.

(Von P. Friedlaender und Ph. Brand.)

Beim Nitriren von *m*-Xylol ensteht neben überwiegendem Nitroxylol $NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 4$ in kleiner Menge das Isomere von der Stellung $NO_2 : CH_3 : CH_3 = 1 : 2 : 6$, das bei der Reduction das *v*-*m*-Xylidin liefert, und letzteres reichert sich in den Mutterlaugen an, wenn man das technische Xylidin (aus *m*-Xylol) in sein Acetat überführt und die Hauptmenge der 1, 2, 4-Verbindung auskrystallisiren lässt. Ein derartiges Mutterlaugenxylidin stand uns durch die Liebenswürdigkeit der Fabrique de produits chimiques de Thann et de Mulhouse,

[1] Ber., *20*, 150.

Digitized by Google

der wir auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen möchten, in grösserer Menge zur Verfügung und bildete das Ausgangsmaterial für die nachstehenden Versuche.

Zur Reindarstellung der Verbindung diente im Wesentlichen das Verfahren von E. Noelting und Pick,[1] das auf der schwierigen Acetylirung des *v-m*-Xylidins durch Eisessig, sowie auf der im Vergleich zu den Isomeren sehr viel schwierigeren Verseifbarkeit der durch Essigsäureanhydrid gebildeten Acetverbindung basirt.

300 *g* des Gemisches der isomeren Xylidine wurden 20 Stunden mit 300 *g* Eisessig am Rückflusskühler gekocht, hierauf der Eisessig abdestillirt und die Fraction von 135 bis 260° (der Rückstand erstarrt zu einer festen Krystallmasse isomerer Acetxylidine) mit Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Öl wurde fractionirt und der Antheil von 200—230°, der schon aus fast reinem *v-m*-Xylidin besteht (55 *g*), mit dem gleichen Gewicht Essigsäureanhydrid acetylirt. Zur völligen Reinigung kocht man die Reactionsmasse nach dem Abdestilliren des Essigsäureanhydrids 2 Stunden mit 3 Theilen concentrirter Salzsäure, worauf sich nach Zusatz von Wasser Acet-*v-m*-Xylidin beim Erkalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 176° ausscheidet. Die isomeren Acetylxylidine werden hierbei verseift und bleiben in Lösung. Zur Verseifung des Acet-*v-m*-Xylidins wurde es 5 Stunden am Rückflusskühler mit 70% Schwefelsäure gekocht.

Die Angaben von E. Noelting und Pick seien durch folgende Beobachtungen vervollständigt. Benzoyl-*v-m*-Xylidin in üblicher Weise dargestellt, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 164°. Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin und Wasser.

I. 0·2010 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5866 *g* CO_2 und 0·1220 *g* H_2O.

II. 0·1485 *g* Substanz gaben 8·9 cm^3 N bei 25° und 744 *mm*.

[1] Ber., *21*, 3150.

Digitized by Google

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NH.COC_6H_5$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80·00	79·56	—
H	6·67	6·71	—
N	6·22	—	6·53

Bemerkenswerth ist die leichte Vereinigung des *v-m*-Xylidins mit Aldehyden zu Diphenylmethanderivaten. Erwärmt man es mit der berechneten Menge Formaldehyd und dem gleichen Gewicht concentrirter Salzsäure (mit 3 Theilen Wasser verdünnt) auf dem Wasserbade, so erstarrt die Lösung nach kurzer Zeit zu einem Krystallbrei von salzsaurem Diamidodixylylmethan, farblose im Wasser lösliche Nädelchen, die sich an der Luft leicht rosenroth färben. Die freie Base bildet weisse Nadeln, die sich an der Luft violettroth färben. Leicht löslich in den gebräuchlichen Solventien, schwer in Wasser und Ligroin. Schmelzpunkt 126°.

I. 0·2146 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·6298 *g* CO_2 und 0·1679 *g* H_2O.

II. 0·1150 *g* Substanz gaben 11·7 *cm*³ N bei 21° und 748 *mm*.

	Berechnet für $CH_2(C_6H_2(CH_3)_2NH_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80·31	80·06	—
H	8·66	8·57	—
N	11·02	—	11·36

Bleisuperoxyd färbt die essigsaure Lösung violett. Beim Erwärmen mit *v-m*-Xylidin entsteht ein stark blaustichiges Hexamethylfuchsin. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die aus Eisessig in Blättchen krystallisirt, die bei 280° noch nicht schmelzen. Fast unlöslich in Alkohol, Äther, Xylol; färbt sich am Licht schnell rosenroth.

0·1606 *g* Substanz gaben 0·4375 *g* CO_2 und 0·1060 *g* H_2O.

	Berechnet für $CH_2(C_6H_2(CH_3)_2NHCOCH_3)_2$	Gefunden
C	74·56	74·29
H	7·69	7·35

Digitized by Google

Ebenso leicht wie mit Formaldehyd erfolgt die Combination mit *p*-Nitrobenzaldehyd. Eine Mischung von Xylidinsulfat, *p*-Nitrobenzaldehyd und Chlorzink erstarrt nach mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade zu gelben Krystallen des Chlorzinkdoppelsalzes des *p*-Nitrodiamidophenyldixylylmethans, das aus Benzol+Ligroin in gelben Prismen vom Schmelzpunkt 136° krystallisirt und sich an der Luft oberflächlich grün färbt.

I. 0·1330 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·3610 *g* CO_2 und 0·0795 *g* H_2O.
II. 0·1245 *g* Substanz gaben 13·1 *cm*³ N bei 22° und 742 *mm*

	Berechnet für $NO_2.C_6H_1—CH(C_6H_2(CH_3)_2NH_2)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C.....	73·60	73·98	—
H.....	6·66	6·62	—
N.....	11·20	—	11·61

Die Diacetylverbindung bildet kleine farblose Nadeln, die sich bei circa 260° unter Bräunung zersetzen. Bei der Oxydation mit Bleisuperoxyd in essigsaurer Lösung entsteht ein fast rein blau gefärbter Farbstoff der Malachitgrünreihe. Setzt man zur Lösung vorsichtig Zinkstaub, so tritt unter Reduction der Nitrogruppe und Bildung eines Tetramethylfuchsins ein Farbenumschlag nach Rothviolett ein, ehe vollständige Entfärbung stattfindet.

v-m-Xylidin vereinigt sich leicht und glatt selbst in stark verdünnter Lösung mit Diazoverbindungen direct zu Azokörpern. Versetzt man eine verdünnte Lösung des salzsauren Salzes mit etwas Natriumacetat und *p*-Nitrodiazobenzol, so fällt das salzsaure Salz des Azofarbstoffs in dunkelrothen krystallinischen Flocken aus. Die freie Farbbase krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen, verfilzten, dunkelrothen Nädelchen vom Schmelzpunkt 174—177°. Lösung in concentrirter Schwefelsäure gelbstichigroth.

0·1351 *g* Substanz gaben 0·3076 *g* CO_2 und 0·0652 *g* H_2O.

Digitized by Google

	Berechnet für $NO_2C_6H_4N=N.C_6H_2(CH_3)_2NH_2$	Gefunden
C.....	62·22	62·10
H.....	5·19	5·33

Monomethyl-*v*-*m*-Xylidin.

Für die Darstellung dieser Verbindung wurde anfänglich ein Weg eingeschlagen, der zuerst von P. Hepp[1] für das Monomethylanilin angegeben wurde und seither in zahlreichen Fällen mit Erfolg betreten war.

Acet-*v*-*m*-Xylidin wurde in der sechsfachen Menge trockenen Xylols mit der berechneten Menge Natriumdrath gekocht und hierauf ein Molekül Jodmethyl zu der von ausgeschiedener Natriumverbindung breiigen Masse zugegeben. Die Umsetzung erfolgt sehr schnell. Aus dem eingeengten Filtrat scheidet Ligroin das entstandene Acetmethylxylidin in grossen Tafeln vom Schmelzpunkte 94—95° aus, das sich in den üblichen Solventien leicht, in Wasser ziemlich leicht löst und mit Wasserdämpfen, denen es einen charakteristischen kampferartigen Geruch ertheilt, leicht flüchtig ist. In Salzsäure ist es leichter löslich als in Wasser.

I. 0·1802 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·4954 *g* CO_2 und 0·1418 *g* H_2O.

II. 0·1356 *g* Substanz gaben 9·9 *cm*³ N bei 21° und 744 *mm*.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NCH_3COCH_3$	Gefunden
C.....	74·58	74·80
H.....	8·48	8·74
N	7·91	8·12

Auffallenderweise scheiterten alle Versuche, die Verbindung zu Methylxylidin zu verseifen. Sie blieb unangegriffen bei neunstündigem Kochen mit 80procentiger Schwefelsäure wie bei eilfstündigem Erhitzen mit concentrirter alkoholischer Lauge auf 220°.

[1] Ber., *10*, 327.

Digitized by Google

Da auf diesem Wege das Ziel nicht erreicht werden konnte, wurde das Xylidin der Einwirkung von Jodmethyl unterworfen, die schon bei gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade eintritt. Aus dem entstandenen Basengemisch wurde die Monomethylverbindung durch ihr Nitrosamin hindurch in üblicher Weise isolirt und gereinigt. Sie bildet ein farbloses, mit Wasserdampf leicht flüchtiges Öl von charakteristischem Kampfergeruch, das bei 206—207° siedet.

0·1734 *g* Substanz gaben bei der Verbrennung 0·5109 *g* CO_2 und 0·1540 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3$	Gefunden
C	80·00	80·33
H	9·63	9·86

Das salzsaure Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; das Platindoppelsalz krystallisirt wasserfrei in schönen gelben Nadeln.

0·1658 *g* Substanz gaben 0·0478 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2NHCH_3HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	28·88	28·84

Benzoylmethylxylidin krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 127° und zeigt etwa die Löslichkeitsverhältnisse der unmethylirten Verbindung.

I. 0·1727 *g* Substanz gaben 0·5068 *g* CO_2 und 0·1109 *g* H_2O.
II. 0·1341 *g* Substanz gaben 7·1 cm^3 N bei 24° und 744 *mm*.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NCH_3COC_6H_5$	Gefunden
C	88·33	80·03
H	7·11	7·12
N	5·79	5·86

Condensationsversuche mit Aldehyden (Formaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd) verliefen resultatlos. Unter mannigfach

Digitized by Google

variirten Bedingungen und bei Anwendung energischer Condensationsmittel konnte selbst nach langer Einwirkung die Bildung der durch Farbenreactionen (PbO_2) so leicht nachweisbaren Di- und Triphenylmethanderivate nicht constatirt werden; das angewandte Methylxylidin wurde vielmehr fast quantitativ wieder regenerirt.

Ein gleich negatives Ergebniss lieferten aber auch die Combinationsversuche mit Diazoverbindung (*p*-Nitrodiazobenzol, Diazonaphtalinsulfosäure u. A.). Es verhält sich daher in dieser Richtung das diorthosubstituirte Monomethylanilin bereits wie ein mono-orthosubstituirtes Dimethylanilin.

Dimethyl-*v*-*m*-Xylidin.

Die Dimethylirung des *v*-*m*-Xylidins erfolgt wesentlich schwerer als beispielsweise die des Anilins. Zweckmässig erhitzt man mit einem Überschuss von Jodmethyl (circa $2^1/_2$ Moleküle) und concentrirter Natronlauge 5 Stunden im Rohr auf 130° und entfernt dann etwas Monomethylxylidin durch Nitrit als Nitrosamin.

Dimethylxylidin siedet bei 195—196° und besitzt einen kampferartigen Geruch.

0·1594 *g* Substanz gaben 0·4714 *g* CO_2 und 0·1462 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2$	Gefunden
C	80·54	80·68
H	10·07	10·16

Das Platindoppelsalz krystallisirt wasserfrei in gelben Nadeln.

0·1928 *g* Substanz gaben 0·0530 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2N(CH_3)_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt.....	27·74	27·50

Die Verbindung reagirt weder mit salpetriger Säure, noch mit Aldehyden und Diazoverbindungen.

Digitized by Google

Monoäthyl-*v*-*m*-Xylidin.

Die Äthylirung des Xylidins erfolgt wesentlich schwieriger als die Methylirung. Bei Anwendung von Bromäthyl ist höhere Temperatur und Gegenwart von Natronlauge erforderlich, aber selbst bei zehnstündigem Erhitzen mit einem Überschuss Bromäthyl und Natronlauge auf 180° ist die Äthylirung nicht vollständig, und man erhält ein Gemisch von Mono- und Diäthylxylidin. Die Trennung und Reindarstellung beider Basen erfolgte in üblicher Weise durch das Nitrosamin.

Monoäthylxylidin bildet ein farbloses, kampferartig riechendes Öl vom Siedepunkt 217—218°.

0·1426 *g* Substanz gaben 0·4197 *g* CO_2 und 0·1312 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5$	Gefunden
C.....	80·54	80·30
H.....	10·07	10·24

Das Platindoppelsalz krystallisirt wasserfrei in schön ausgebildeten Prismen.

0·2183 *g* Substanz gaben 0·0585 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2NHC_2H_5HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt.....	27·74	27·36

Die chemischen Eigenschaften sind denen der Monomethylverbindung durchaus analog.

Diäthyl-*v*-*m*-Xylidin.

Farbloses, kampferartig riechendes Öl vom Siedepunkt 220—221°, leicht flüchtig mit Wasserdämpfen.

0·1844 *g* Substanz gaben 0·5517 *g* CO_2 und 0·1836 *g* H_2O.

	Berechnet für $C_6H_2(CH_3)_2N(C_2H_5)_2$	Gefunden
C.....	81·36	81·60
H.....	10·74	11·06

Digitized by Google

Das Platindoppelsalz bildet kleine gelbe Nadeln.

0·2476 *g* Substanz gaben 0·0643 *g* Pt.

	Berechnet für $(C_6H_3(CH_3)_2N(C_2H_5)_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt.....	25·72	25·97

Das Chromat bildet schwerlösliche, hellgelbe, quadratische Prismen, die sich beim Trocknen unter Braunfärbung zersetzen.

Diäthyl-*v*-*m*-Xylidin ist indifferent gegen salpetrige Säure, Aldehyde und Diazoverbindungen.

Digitized by Google

XXIII. SITZUNG VOM 10. NOVEMBER 1898.

Das c. M. Herr Prof. G. Haberlandt übersendet eine Arbeit aus dem botanischen Institute der k. k. Universität in Graz von Dr. Ferdinand Schaar: »Über den Bau des Thallus von *Rafflesia Rochussenii* Teysm. Binn.«

Das w. M. Herr Prof. Becke verliest in Vertretung des Secretärs ein Schreiben der Herren Graf C. Landberg und Prof. D. H. Müller, worin dieselben ihre Ankunft in Alexandrien, beziehungsweise Kairo anzeigen.

Das w. M. Herr Prof. G. v. Escherich überreicht eine Abhandlung, betitelt: »Die zweite Variation der einfachen Integrale«.

Ferner legt derselbe das 1. Heft des I. Bandes der mit Unterstützung der cartellirten Akademien der Wissenschaften zu München und Wien und der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen herausgegebenen »Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften« vor.

Herr Dr. Heinrich Gerstmann in Charlottenburg übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität mit der Aufschrift: »Moleculargewicht«.

Herr Dr. Fritz Blau überreicht eine im Laboratorium für analytische Chemie der k. k. technischen Hochschule in Wien ausgeführte Abhandlung, betitelt: »Über neue organische Metallverbindungen. Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalliake«.

Digitized by Google

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Albert Ier, Prince Souverain de Monaco: Résultats des campagnes scientifiques, accomplies sur son yacht. Publiés sous sa direction avec le concours de M. J. Richard. Fascicule XII. Imprimerie de Monaco, 1898. 4°.

Digitized by Google

XXIV. SITZUNG VOM 17. NOVEMBER 1898.

Die kais. medicinische Militär-Akademie in St. Petersburg übersendet eine Einladung zu dem am 30. December l. J. stattfindenden Erinnerungsfeste ihrer hundertjährigen Gründung.

Das c. M. Herr Prof. Dr. Guido Goldschmiedt übersendet eine im chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag verfasste Arbeit von Dr. Hans Meyer: »Die Isomeren des Cantharidins« (II. Mittheilung über das Cantharidin).

Herr Walter Ziegler in Wanghausen übersendet ein versiegeltes Schreiben behufs Wahrung der Priorität, mit der Aufschrift:

1. »Farbige Photographie: ein neues vereinfachtes Verfahren für Copie und Druck.
2. Ein neues Korn für Heliogravure.
3. Ein neues Raster für Hochdruck; beides hauptsächlich für Farbendruckzwecke«.

Das w. M. Herr Hofrath Prof. Ad. Lieben überreicht eine in seinem Laboratorium ausgeführte Arbeit des Herrn Franz Kietreiber: »Über die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure. (Ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction.)«

Das w. M. Herr Prof. Franz Exner legt eine in seinem Institute ausgeführte Arbeit der Herren Dr. E. Haschek und Dr. H. Mache vor, betitelt: »Über den Druck im Funken«.

Das w. M. Herr Director E. Weiss erstattet einen Bericht über die Beobachtungen des Leoniden-Stromes der

Digitized by Google

Meteore, welche von der Wiener Sternwarte veranlasst wurden.

Das w. M. Herr Prof. G. v. Escherich überreicht den zweiten Theil seiner Abhandlung, betitelt: »Die zweite Variation der einfachen Integrale«.

Das w. M. Herr Prof. H. Weidel überreicht eine in seinem Laboratorium von Herrn Prof. J. Herzig ausgeführte Arbeit, betitelt: »Über Brasilin und Hämatoxylin« (IV. Abhandlung).

Das w. M. Herr Hofrath V. v. Lang überreicht folgende »Vorläufige Mittheilung über das Spectrum des Chlors«, von den Herren Regierungsrath J. M. Eder und Prof. E. Valenta.

Herr Privatdocent Dr. Franz E. Suess in Wien spricht über die Herkunft der Moldavite aus dem Weltraume.

Digitized by Google

Über die Condensation der Fettaldehyde mit Propionsäure (ein Beitrag zur Perkin'schen Reaction)

von

Franz Kietreiber.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

I. Isobutyraldehyd und propionsaures Natrium.

Die Perkin'sche Reaction wurde in ihrer ursprünglichen Form — Erhitzen eines Aldehydes mit dem Natriumsalz einer Säure bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid (oder einem anderen Säureanhydrid) — nur zur Gewinnung einiger weniger Glieder der Ölsäurereihe benutzt,[1] und zwar sind die bisherigen Versuche lediglich mit essigsaurem Natrium ausgeführt worden. Es schien nicht uninteressant, den Verlauf der Reaction auch bei dem Natriumsalze der nächst höheren Fettsäure zu verfolgen und so ging ich auf Anregung des Herrn Hofrathes Lieben daran, zunächst die Einwirkung von Isobutyraldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid zu studiren.

Zu diesem Zwecke stellte ich mir vor Allem möglichst reine Ausgangsmaterialien dar: den Isobutyraldehyd durch Oxydation von Isobutylalkohol mittelst Chromsäuregemisches in einer Kohlensäureatmosphäre und Reinigung durch Polymerisation

[1] Schneegans, Ann. 227, 48 (1885).

Digitized by Google

(Siedepunkt 64—66°)[1], das propionsaure Natrium durch vorsichtige Neutralisation verdünnter Propionsäure mit Natronlauge und Erhitzen des Abdampfrückstandes im Luftbad auf 120° zur Befreiung vom Krystallwasser, das Propionsäureanhydrid durch Destillation aus dem käuflichen.

Äquimoleculare Mengen propionsaures Natrium (sehr fein gepulvert, da es ungelöst bleibt), Isobutyraldehyd, Propionsäureanhydrid wurden in Röhren aus schwerschmelzbarem Kaliglase im Schiessofen auf die Temperatur von 190—200° (die günstigste in diesem Falle) durch 30 Stunden erhitzt.

Wie bei den eingangs erwähnten Versuchen mit dieser Reaction zeigte sich auch hier, dass das Gelingen derselben vom Einhalten bestimmter Temperaturgrenzen wesentlich abhängig ist. Ich machte Vorversuche bei den verschiedensten Temperaturen: 130—150°, 150—170°, 170—180°, 180—190°, 200—220°, indess fast alle ohne besonderen Erfolg. Auch war es vorsichtshalber und zur eventuellen Vereinfachung der Reaction zweckmässig, als Condensationsmittel das dem Natriumsalz entsprechende Anhydrid der Propionsäure zu verwenden.[2]

Beim Öffnen der Röhren nach dem Erhitzen im Schiessofen entwich ein Gas, das sich als Kohlensäure erwies. Ich behandelte den Röhreninhalt zunächst mit Wasser, wobei ein Theil in Lösung ging, während sich der Rest als dickes, gelbes, obenauf schwimmendes Öl abschied, das im Scheidetrichter und durch Ausäthern von der wässerigen Schichte getrennt wurde.

Die wässerige Lösung enthielt nichts anderes als Propionsäure, respective deren Natriumsalz.

Das Öl schüttelte ich mit verdünnter Sodalösung gut durch, um die enthaltenen freien Säuren zu binden und vom neutralen Körper trennen zu können. Letzterer wurde mit Äther ausgezogen und bestand aus Condensationsproducten des Isobutyraldehydes.

Durch wiederholtes Ansäuern der alkalischen Lösung mit kleinen Mengen Schwefelsäure und Ausschütteln mit Äther

[1] Fossek, Monatshefte für Chemie 2, 614.

[2] Vergl. Elbs, Synthet. Darstellungsmethoden der Kohlenst.-Verb. I, S. 217 ff. (Leipzig, 1889).

Digitized by Google

wurden die Säuren freigemacht und nach Verjagung des Lösungsmittels der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen. Bei einem Drucke von 15 *mm* erhielt ich ausser unveränderter Propionsäure eine Fraction der erwarteten ungesättigten, einbasischen Säure, welche bei 115—116° constant überging. Die Ausbeute war allerdings gering und betrug kaum 20% vom angewendeten Aldehyde.

Die Säure bildete eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, schwach brenzlichem Geruche, erstarrte in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Äther zu einer weissen, krystallinischen Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wurde.

Da in der Perkin'schen Reaction immer α, β- ungesättigte Säuren entstehen, war auch hier die Bildung einer solchen Säure wahrscheinlich, was unter Anderem durch den Umstand bewiesen wurde, dass ich im Reactionsgemisch, wie oben erwähnt, alle Säuren durch Natriumcarbonat binden konnte. Solches wäre nicht der Fall gewesen, wenn nebenher auch eine β, γ- ungesättigte Säure, respective ihr Lacton sich gebildet hätte.

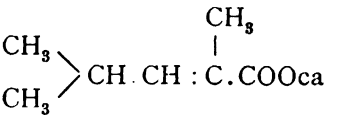
Aus der Säure stellte ich mir das Kalksalz dar. Hiezu wurde sie mit Kalkmilch, die aus einem auf seine Reinheit geprüften Calciumoxyd bereitet worden war, am Rückflusskühler bis zur bleibenden alkalischen Reaction gekocht; das Erhitzen war nöthig, weil der Ätzkalk die Säure theilweise mechanisch einhüllte und so das Durchgreifen der Reaction in der Kälte erschwerte.

Die Flüssigkeit wurde heiss vom ungelösten Kalk abfiltrirt und aus der Lösung durch genauestes Neutralisiren mit Oxalsäure der noch überschüssige Kalk abgeschieden. Durch Eindunsten der filtrirten Lösung, wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser und Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erhielt ich das Kalksalz in weissen, prachtvoll seidenglänzenden, federförmigen Krystallen, die in warmem Wasser leicht, in kaltem schwer löslich waren.

Bei ihrer Analyse begegnete ich Schwierigkeiten, die mich lange Zeit in der Arbeit aufhielten.

Digitized by Google

Aus der Formel



lassen sich folgende Procentzahlen berechnen:

C . . . . . 57·14
H . . . . . 7·48
Ca . . . . . 13·61.

Die Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz sorgfältig getrockneten Salzes lieferte mir nachstehende Resultate:

0·2213 *g* Substanz gaben 0·4494 *g* CO_2, als Summe der CO_2 aus dem Kaliapparate mit 0·4222 *g* und aus dem rückständigen $CaCO_3$ mit 0·0272 *g*, 0·15 *g* H_2O und 0·0416 *g* CaO.

In 100 Theilen:

C . . . . . 55·38
H . . . . . 7·57
Ca . . . . . 13·43,

worin der Kohlenstoff von der Berechnung stark abweicht.

Ich vermuthete anfangs, dass die Bereitung des Kalksalzes nicht genügend vorsichtig ausgeführt worden sei und den Analysenfehler involvire, vermied desshalb das Abdampfen der wässerigen Lösung des Kalksalzes am offenen Wasserbade und dunstete dieselbe nur im Vacuum über Schwefelsäure ein. Um ferner allfalls beigemengte Verunreinigungen zu beseitigen, unterwarf ich das Salz einerseits der fractionirten Krystallisation im Vacuum und analysirte die Fractionen, vier an der Zahl, einzeln für sich, anderseits führte ich an der aus dem Kalksalze durch Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausäthern wiedergewonnenen freien Säure mittelst Kältemischung aus fester Kohlensäure und Äther eine Trennung in mehrere Fractionen durch, deren Kalksalze separat analysirt wurden. Endlich konnte das Kalksalz eine sehr schwer verbrennliche Substanz sein; aus

Digitized by Google

diesem Grunde verbrannte ich es statt mit Kupferoxyd mit Bleichromat und überschichtete die Substanz ausserdem im Kupferschiffchen mit chromsaurem Blei und Kaliumbichromat.

Indess auch jetzt gaben mir zahlreiche Analysen keine anderen Resultate, beim Kohlenstoff immer einen Ausfall von fast 2%.

Dass trotzdem die erwartete einbasische, ungesättigte Säure in der Verbindung vorlag, erhellte daraus, dass sowohl die aus demselben Kalksalze hergestellte freie Säure, die überdies gleichfalls bei der schon oben angegebenen Temperatur von 115—116° unter 15 *mm* Druck constant überdestillirte, als auch das Silbersalz und Baryumsalz überraschender Weise recht gut stimmende Verbrennungen lieferten. Desgleichen konnten das Dibromadditionsproduct, sowie die entsprechende einbasische Dioxysäure erhalten werden.

Die Elementaranalyse der aus dem obigen Kalzsalze regenerirten freien Säure lieferte folgende Resultate:

0·2386 *g* Substanz gaben 0·5726 *g* CO_2 und 0·2025 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}O_2$
C.....	65·45	65·62
H.....	9·43	9·37.

Behufs Darstellung des Silbersalzes wurde die Säure mit Ammoniak vorsichtig neutralisirt, und aus dem Ammonsalze durch doppelte Umsetzung mit salpetersaurem Silber das Silbersalz als reinweisser, krystallinischer, in viel heissem Wasser löslicher Niederschlag gewonnen, der sich am Lichte etwas verfärbte. Um ihn zu waschen, wurde er mehrere Male mit wenig kaltem Wasser in einer Reibschale verrieben, längere Zeit darin vor Licht geschützt stehen gelassen und dann abgesaugt, bis im letzten Waschwasser weder Salpetersäure, noch Ammoniak nachgewiesen werden konnten.

Nachdem die Substanz im Vacuum bis zum constanten Gewichte getrocknet worden war, wurde sie mit gleichzeitiger Silberbestimmung verbrannt.

Digitized by Google

0·2114 *g* Substanz gaben 0·2772 *g* CO_2, 0·0895 *g* H_2O und 0·0979 *g* Ag.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}O_2Ag$
C.....	35·76	35·74
H.....	4·7	4·68
Ag.....	46·31	45·95.

Durch Kochen mit Baryumcarbonat und Wasser am Rückflusskühler wurde die Säure ins Baryumsalz übergeführt.

Beim Eindunsten der vom überschüssigen Baryumcarbonat abfiltrirten Lösung im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb dasselbe als schwach gelblichgefärbte, blätterig krystallinische Masse. Es wurde zwischen Thonplatten ausgepresst und im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0·2945 *g* Substanz gaben 0·463 *g* CO_2, als Summe der CO_2 aus dem Kaliapparate mit 0·418 *g* und dem rückständigen $BaCO_3$ mit 0·045 *g*, und 0·1497 *g* H_2O.

0·18 *g* Substanz gaben 0·1521 *g* $BaSO_4$.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_7H_{11}O_2)_2Ba$
C.....	42·86	42·99
H.....	5·65	5·68
Ba.....	35·24	35·01.

Dibromadditionsproduct.

Zu einer in einem Kölbchen abgewogenen Menge der Säure, die in Schwefelkohlenstoff gelöst war, wurde unter Eiskühlung und häufigem Umschütteln die berechnete und genau abgewogene Menge Brom, gleichfalls in Schwefelkohlenstoff gelöst, tropfenweise zufliessen gelassen.

Ungefähr ein Drittel der Brommenge wurde sofort addirt, die späteren Partien immer langsamer und zuletzt entfärbte sich

Digitized by Google

die Flüssigkeit erst nach 15- bis 20stündigem Stehen unter Eiskühlung.[1]

Bromwasserstoffentwicklung trat fast gar nicht auf.

Die Flüssigkeit wurde in eine Glasschale gegossen und zur langsamen Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes in ein nicht zu starkes Vacuum über Paraffinschnitzel gestellt.

Das Dibromid schied sich anfangs als syrupöse, gelbe Masse aus, die durch Auflösen in Pertroläther und Verdunstung desselben schliesslich in Form von gelblichweissen Krystallen erhalten wurde. Diese zeigten, aus Petroläther nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet, einen Schmelzpunkt von 73°.

Bei der Brombestimmung nach Carius erhielt ich folgende Zahlen:

0·1708 *g* Substanz gaben 0·2215 *g* AgBr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{12}Br_2O_2$
Br	55·20	55·55.

Dioxysäure.

Eine bestimmte Menge der Säure (3 *g*) wurde mit Soda bis zur stark alkalischen Reaction versetzt und mit der 100fachen Menge Wassers verdünnt. Hiezu wurde unter guter Eiskühlung und fortwährendem Umschütteln eine zweiprocentige Lösung von Kaliumpermanganat (3·7 *g*, 1 Molekül auf 1 Molekül Säure) langsam zutropfen gelassen.[2] Jeder einfallende Tropfen entfärbte sich sofort und alsbald trat Geruch nach Isobutyraldehyd auf.

Die ganze Oxydation nahm ungefähr vier Stunden Zeit in Anspruch.

Nachdem vom Braunstein abfiltrirt war, wurde die Flüssigkeit, die stark alkalisch reagirte, mit verdünnter Schwefelsäure fast neutralisirt und auf ein kleines Volum eingeengt.

---

[1] Vergl. Kolbe, J. pr. [2] 25, 373.

[2] Vergl. A. Saytzew, J. pr. [2] 31, 541 (1885); 33, 300 (1886); Fittig, Ber. 21, 919 (1889).

Digitized by Google

Nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure wurde wiederholt (15—20mal) mit Äther ausgeschüttelt und der ätherische Auszug nach Verjagung des Äthers zur Entfernung der flüchtigen Säuren im Dampfstrome destillirt, wobei unverändert gebliebene ungesättigte Säure mit den Wasserdämpfen überging, dagegen die nicht flüchtige Dioxysäure im Destillationsrückstande blieb.

Dieser saure Rückstand wurde mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Nach Verjagung des letzteren hinterblieb ein Krystallbrei, der auf einer Thonplatte getrocknet und aus einem Gemenge von Äther und Petroläther, in welch letzterem die entstandene Säure schwer löslich ist, wiederholt umkrystallisirt wurde, bis ich schliesslich die Säure in Form kleiner, weisser, blätteriger Krystalle erhielt, die, im Vacuum getrocknet, einen Schmelzpunkt von 114—115° zeigten.

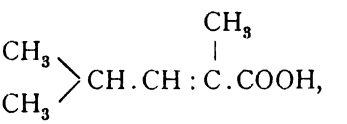
0·1325 *g* Substanz gaben 0·2515 *g* CO_2 und 0·102 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

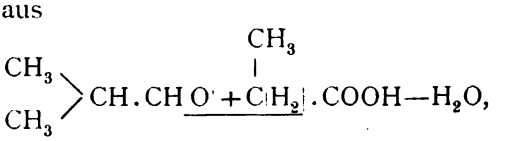
	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{14}O_4$
C	51·76	51·85
H	8·56	8·64.

Da mir keine weiteren Mengen der Substanz zur Verfügung standen, musste ich auf die Darstellung von Salzen leider verzichten.

Nach diesen Mittheilungen ist es kaum mehr zweifelhaft, dass ich bei der Einwirkung des Isobutyraldehydes auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid die beschriebene α, β- ungesättigte, einbasische Säure der Formel



entstanden aus



Digitized by Google

bekommen habe, die man hienach als *Isobutylidenmethylessigsäure* ansprechen kann.

II. Acetaldehyd und propionsaures Natrium.

Anschliessend an den vorigen Versuch liess ich zur Verallgemeinerung der Reaction auch Acetaldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid einwirken. Die Theorie lässt in diesem Falle die Entstehung der *Tiglinsäure*, $CH_3.CH:C(CH_3).COOH$, voraussehen, was thatsächlich geschah.

Äquimoleculare Mengen der drei Körper wurden in Einschmelzröhren, die wegen der Flüchtigkeit des Acetaldehydes in Kältemischung gut gekühlt waren, eingetragen und im Schiessofen durch 30 Stunden auf 120—130° erhitzt. Beim Öffnen der Röhren entwich Kohlensäuregas.

Das Reactionsgemisch wurde ganz analog wie im ersten Versuche behandelt. Beim Vermischen mit Wasser sonderte sich ein gelbbraun gefärbtes Öl ab, das durch Ausschütteln mit Äther von der wässerigen Lösung, die nur Propionsäure und deren Natriumsalz enthielt, getrennt und nach dem Abdestilliren des Äthers mit überschüssiger Sodalösung alkalisch gemacht wurde. Die alkalische Lösung gab nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Ausziehen mit Äther eine farblose Flüssigkeit als Ätherrückstand, der bei der Destillation unter vermindertem Drucke zunächst eine aus Propionsäure bestehende Fraction lieferte; bei circa 100° (14 *mm* Druck) setzten sich im Kühlrohre und in der Vorlage Krystalle eines festen Körpers an. Da sich diese durch Destillation von der mitgerissenen Propionsäure nicht trennen liessen, löste ich sie in wenig heissem Wasser und goss die Flüssigkeit, aus der sich beim Erkalten die Krystalle wieder abgeschieden hatten, auf eine Thonplatte aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Processes konnte ich die Säure vollkommen rein erhalten. Nach dem Trocknen im Exsiccator machte ich eine Bestimmung des Schmelzpunktes, der mit dem der Tiglinsäure, 64°, übereinstimmte.

Desgleichen sprachen die Resultate der Elementaranalyse für die Identität der Substanz mit Tiglinsäure.

Digitized by Google

0·22 *g* Substanz gaben 0·483 *g* CO_2 und 0·1585 *g* H_2O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_8O_2$
C.....	59·88	60·00
H.....	8·01	8·00.

Lieben und Zeisel[1] hatten das gemischte Condensationsproduct aus Acetaldehyd und Propionaldehyd (den Tiglinaldehyd) durch Oxydation in Tiglinsäure übergeführt und damit einen Beweis für die damals noch nicht mit Sicherheit festgestellte Constitution der Tiglinsäure, als α-Methylcrotonsäure, geliefert.

Ein weiteres, immerhin nicht werthloses Argument hiefür dürfte mit dem vorliegenden Versuche gleichfalls gegeben sein.

III. Önanthol und propionsaures Natrium.

Unter Einem sei eines dritten Versuches mit Önanthol Erwähnung gethan, wenngleich er ohne positives Resultat verlief.

Trotz Verwerthung der früher gemachten Erfahrungen wollte es mir nicht gelingen, durch Einwirkung von Önanthaldehyd auf propionsaures Natrium bei Gegenwart von Propionsäureanhydrid eine entsprechende ungesättigte, einbasische Säure mit 10 Kohlenstoffatomen zu gewinnen.

Ich konnte im Reactionsgemisch nur kleine Mengen von Önanthylsäure nachweisen, die durch theilweise Oxydation aus Önanthol entstanden war.

Es hat somit den Anschein, dass die Reaction nur mit niedrigeren Aldehyden glatt verläuft und beim Aufsteigen in der Reihe schliesslich versagt, denn wie ich hier nachtragen will, war die Ausbeute an Tiglinsäure fast doppelt so gross, als die an Isobutylidenmethylessigsäure.

Wissenswerth wäre es, diesbezüglich noch das Verhalten einiger anderer Aldehyde, etwa des Propionaldehydes und des

[1] Monatshefte für Chemie, 7, 53 (1886).

Digitized by Google

Valerales, die beide nicht schwer zugänglich sind, zu studiren, Arbeiten, die ich momentan nicht mehr ausführen konnte, mir aber für einen späteren Zeitpunkt vorbehalten werde.

Zum Schlusse fühle ich mich noch angenehm verpflichtet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Hofrath Dr. Ad. Lieben, für die mir im Laufe der Arbeiten ertheilten Rathschläge meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Digitized by Google

Condensationsvorgänge bei der Einwirkung von Acetessigäthylester auf Benzidin

von

Pharm. Mr. **Karl Heidrich.**

Aus dem III. chemischen Laboratorium des Prof. Ed. Lippmann an der k. k. Universität in Wien.

Nachdem man gefunden hatte, dass der Acetessigester mit organischen, stickstoffhältigen Basen verschiedenster Classen leicht Verbindungen eingeht, die mit Ringschliessung oft verbunden sind, so wurden diese Reactionen vielfach zum Gegenstande wissenschaftlicher Forschung gemacht; so erhält Hantsch[1] durch Einwirkung von Acetessigester auf Ammoniak und Aldehyd Pyridinabkömmlinge und, Knorr,[2] der auf Anilin, Acetessigester, Methylacetessigester und Benzoylacetessigester zur Einwirkung brachte, Oxychinolinderivate.

Pinner[3] wandte dieselbe Reaction auf die Amidine an und entdeckte so eine ganze Reihe bisher unbekannter Pyrimidinderivate.

Friedländer und Göhring[4] erhielten aus *o*-Amidobenzaldehyd und Acetessigester Abkömmlinge des Chinolins. Nachdem das Benzidin als *p*-Diamidodiphenyl zwei Amidogruppen besitzt, so lag es nahe, dass bei der Einwirkung auf Acetessigester entweder nur eine oder auch beide Amidogruppen in Reaction treten können. Die Darstellung der Verbindung der letzteren Art ist mir leichter gelungen, dagegen begegnet die Gewinnung des ersteren Productes, wo noch eine Amidogruppe

[1] Annalen, 1882, 215; Ber. 1886, Ref. 16.

[2] Annalen, 245, 357; Ber. 1888, Ref. 628; Ber. 1884, 541.

[3] Ber. 1889, 1615, 2610.

[4] Ber. 16, 1836.

Digitized by Google

intact geblieben, grösseren Schwierigkeiten. Die Reaction von Acetessigester auf Benzidin ist weniger heftig als die auf Anilin.

Nach der Skraup'schen Reaction werden allerdings sofort beide Amidogruppen angegriffen und α-Dichinolilin gebildet.

R. v. Perger[1] studirte im Anschlusse an die Arbeiten von E. Fischer und L. Knorr die Einwirkung von Acetessigester und Acetondicarbonsäureester auf Hydrazoverbindungen, wobei er nach der damaligen Structurauffassung zu Oxychinizinderivaten (jetzt Pyrazolderivaten) gelangte.

Es wird hier zunächst eine moleculare Verbindung gebildet, dann entstehen zwei verschiedene, dem Acetessigsäureanilid entsprechende Verbindungen, je nachdem eine oder beide Amidogruppen in Reaction treten, in welch ersterer die eine Amidogruppe intact geblieben ist. Die so erhaltenen Derivate gaben dann durch Wasseraustritt unter Ringschliessung Oxychinolin, respective Oxychinolinderivate.

Einwirkung von Acetessigester auf Benzidin bei 100°.

Mischt man ungefähr gleiche Gewichtstheile dieser beiden Verbindungen oder auch einen grösseren Überschuss von Acetessigester zusammen, so bleibt das Gemenge in Folge der geringen Löslichkeit des Benzidins lange unverändert. Erwärmt man am Wasserbade, so verflüssigt sich das Gemisch und nach 1 bis 2 Stunden beginnt am Boden die Bildung von kleinen, glänzenden, gelbgefärbten Krystallen, deren Menge rasch zunimmt, bis vollständige Erstarrung eintritt. Man nimmt nun mit heissem Alkohol auf, und beim langsamen Erkalten erfolgt Krystallbildung; nach dem Abfiltriren und Trocknen krystallisirt man nochmals aus Alkohol oder Äther um, und erhält sodann die Substanz hinreichend rein, frei von überschüssigem Acetessigester und Benzidin in Form von kleinen gelben Plättchen, die sich häufig auch zu Klumpen vereinigen, bei 128° unter Aufbrausen zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen. Von heissem Alkohol, Äther wird die Substanz leicht aufgenommen; Benzol, Chloroform lösen weniger, desgleichen Wasser. Mit Eisen-

[1] Monatshefte für Chemie, VII, 191 (1886).

Digitized by Google

chlorid tritt intensive Grünfärbung auf; Ferridcyankalium bringt die für Benzidin charakteristische Blaufärbung nicht hervor, doch tritt dieselbe leicht auf nach der Behandlung mit verdünnten Säuren und der darauf folgenden Fällung mit Ammon.

Wie die nähere Untersuchung zeigt, wird der Körper durch Säuren wieder in Benzidin und Acetessigester gespalten. Die Verbindung ist also, ähnlich wie beim Anilin, wahrscheinlich durch blosse Vereinigung von zwei Molekülen Benzidin und einem Molekül Acetessigester nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_4(NH_2)-C_6H_4(NH_2) + C_6H_{10}O_3 = C_{30}H_{34}N_4O_3 \text{ entstanden.}$$

Analyse:

I. 0·1650 *g* Substanz gaben, mit CuO-Asbest verbrannt, 0·4356 *g* Kohlensäure und 0·1010 *g* Wasser.

II. 0·1688 *g* gaben 0·4467 *g* Kohlensäure und 0·1088 *g* Wasser.

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{34}N_4O_3$
	I.	II.	
C	72·01	72·17	72·28
H	6·80	7·16	6·82

Bei einem Versuche, das Platindoppelsalz darzustellen, erhielt man gelbe Nadeln von der Zusammensetzung und dem Aussehen des Benzidinchloroplatinats.

0·2970 *g* Substanz gaben geglüht 0·0962 *g* Platin.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{12}N_2)H_2PtCl_6$
Pt	32·39	32·54

Einwirkung von Acetessigester auf Benzidin bei 110—120°.

Diacetessigsäurebenzidinid.

Wie bereits in der Einleitung zu ersehen ist, bestand die Absicht, die Einwirkung des Acetessigesters so zu leiten, dass unter Alkoholaustritt dem Acetessigsäureanilid ähnliche Verbindungen sich bilden, und da zwei Amidogruppen zugegen

Digitized by Google

sind, so wäre zu erwarten, dass je nachdem ein Molekül Benzidin auf ein oder zwei Moleküle Acetessigester reagiren, eine Mono- oder Diverbindung zu entstehen hätte. Da sich aber ausser Nebenproducten stets beide Substanzen bilden, so soll der Verlauf der Reaction unter Einem beschrieben werden:

30 *g* Benzidin werden mit 60—70 *g* Acetessigester in einem mit einer Vorlage versehenen Kolben, anfangs gelinde, im Paraffinbade auf 110°, höchstens 120° erwärmt; nach einiger Zeit beginnt eine wahrnehmbare Reaction; es entweicht Alkohol, der aufgefangen gewogen werden kann; nach 4—6 Stunden ist die Einwirkung beendet. Der Kolbeninhalt bildet meistens eine schwach braune, zähe Masse, manchmals erfolgt hierbei auch Krystallbildung; in der Kälte ist die Substanz hart und amorph. Die Menge des entwichenen Alkohols betrug circa 75%; dies entspricht dem Falle, dass 2 Moleküle Acetessigester und 1 Molekül Benzidin 2 Moleküle Alkohol verlieren. Thatsächlich erfolgt die Reaction, wie später noch erwähnt werden wird, nach dieser Gleichung. Besonders hat man zu achten, dass die Temperatur nicht steigt, da sonst leicht Verharzung eintritt und man in Folge derselben keine Spur eines brauchbaren Productes erhält.

Nachdem die Reaction beendet ist, giesst man unter fortwährendem Rühren in Weingeist, wobei eine feste, theils flockige, theils gelatinöse Ausscheidung stattfindet; dieselbe darf nur eigelb sein, wenn die Operation gelungen ist.

Man fügt dann noch eine grössere Menge Weingeist hinzu und überlässt das Ganze längere Zeit in der Kälte sich selbst. Hierauf wird filtrirt, der Niederschlag zusammengepresst und einigemale gewaschen.

Das so erhaltene Product wurde nun Anfangs auf verschiedene Weise durch Umkrystallisiren, durch Säuren etc. zu reinigen versucht, ohne dass es gelungen wäre, gleichmässige Präparate zu bekommen; selbst bei ganz gleich geleiteten Operationen waren dieselben verschieden, da bei der Analyse meist verschiedene Zahlen erhalten wurden. Nach vielen längeren Versuchen wurde dann in nachfolgender Weise vorgegangen:

Digitized by Google

Der getrocknete und zerkleinerte Niederschlag wird im Soxleth'schen Apparat mit Äther extrahirt, bis letzterer farblos ablauft, was 2—3 Stunden in Anspruch nimmt. Der ätherische Auszug ist stark gelb gefärbt, und bei hinreichender Consistenz wird derselbe, namentlich in der Kälte, gelatinös, hie und da auch krystallinisch und soll nach einer später angegebenen Methode weiter aufgearbeitet werden. Der Rückstand im Soxlethapparat ist beträchtlich verringert und lichter geworden; er wird nach dem Trocknen in starker Essigsäure in der Hitze gelöst, rasch filtrirt und langsam der Krystallisation überlassen, die aus kleinen, feinen glänzenden Nädelchen von schwach grauer Farbe besteht. Nach dem Filtriren wird mit Alkohol gewaschen, bis das Filtrat nur mehr schwach gefärbt ablauft. Bei nochmaligem Umkrystallisiren erscheint der Niederschlag schwerlöslich und bildet dann dünne glänzende Nädelchen von bedeutender Länge, die in ihrem äusseren Habitus von der ursprünglichen Substanz stark abweichen. Gewöhnliche Lösungsmittel, wie Alkohol, Äther, Benzol nehmen selbst nur in der Siedehitze sehr wenig auf; besser wirkt Eisessig, sehr leicht löst heisser Acetessigester, dagegen sind verdünnte Mineralsäuren ohne Einwirkung; mässig concentrirte, warme Lauge wirkt lösend, besonders leicht alkoholische. Wasser löst in der Siedehitze ebenfalls geringe Mengen, die in der Kälte weiss und flockig ausfallen. Mit Eisenchlorid entsteht namentlich bei Gegenwart von Weingeist eine intensive violette Färbung; Ferridcyankalium ist bei reiner Substanz ohne Einfluss. Ammoniakalisch-alkoholische Silberlösung wird beim Erhitzen unter Spiegelbildung reducirt. Der Schmelzpunkt erfolgt unter starker Zersetzung bei 233—235° C. uncorr. Mit Säuren gekocht, bildet sich Alkohol, der auch durch die bekannte Lieben'sche Jodoformreaction nachgewiesen wurde. Die Annahme, dass sich gleichzeitig Aceton bilden könnte, wurde widerlegt, da die Probe nach Baeyer mit Orthonitrobenzaldehyd ein negatives Resultat ergab.

Analyse:

I. 0·1645 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4098 *g* Kohlensäure und 0·0893 *g* Wasser.

Digitized by Google

II. 0·1838 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4602 *g* Kohlensäure und 0·0952 *g* Wasser.

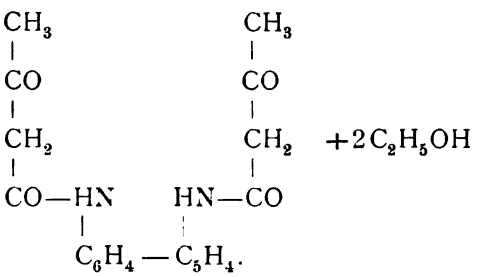
III. 0·2040 *g* gaben nach Dumas bei 750 *mm* Barometerstand und bei 24° C. 15 cm^3 feuchten Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für $C_{20}H_{20}N_2O_4$
	I.	II.	III.	
C	67·94	68·26	—	68·18
H	6·03	5·75	—	5·68
N	—	—	8·13	7·90

Wie diese Analyse zeigt, liegt hier ein Product vor, das entstanden ist durch Austritt von Alkohol aus 1 Molekül Benzidin und 2 Molekülen Acetessigester, indem beide Amidogruppen in Reaction getreten sind.

$$(C_6H_4)_2(NH_2)_2 + 2C_6H_{10}O_3 = 2C_2H_6O + C_{20}H_{20}N_2O_4,$$

oder



Verbindungen dieses Körpers mit Säuren sind nicht zu erhalten, da die basischen Eigenschaften nicht mehr vorhanden sind, welch letzterer Umstand auch mit der Structurformel übereinstimmt.

Nachdem die CH_2-Gruppen intact geblieben sind, lag es nahe, Metallverbindungen darzustellen und ich habe die

Natriumverbindung

in der Weise erhalten, dass eine verdünnte Lösung von Natriumäthylat bereitet wurde; in diese Letztere trägt man so lange das

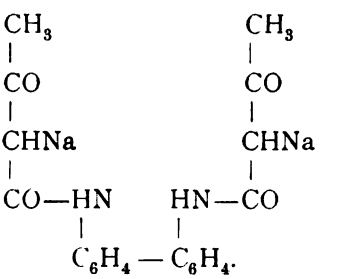
Digitized by Google

Benzidinid ein, als es aufgenommen wird und ein kleiner Theil noch unlöslich bleibt; nach dem Erkalten wird in wasserfreien Äther filtrirt, wobei das Salz sofort ausfällt; man filtrirt rasch, wäscht mit Äther-Alkohol, zum Schlusse nur mit Äther und trocknet rasch im Vacuum. Diese Verbindung bildet sehr kleine Nädelchen und wird, wenn einmal getrocknet, von Wasser zersetzt.

0·500 *g* Substanz gaben, mit Schwefelsäure wiederholt abgeraucht, 0·171 *g* Na_2SO_4.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}N_2O_4Na_2$
Na.....	11·11	11·60

Die Lagerung des Natriums dürfte eine symmetrische sein und nachstehender Structurformel entsprechen:



Bromderivat.

Trägt man in eine noch warme, gesättigte Lösung der Substanz in Eisessig eine ebensolche von Brom ein, so verschwindet dasselbe sofort und, wenn genügende Brommengen zugesetzt sind, beginnt alsbald die Ausscheidung eines festen Krystallpulvers, das sich rasch absetzt und selbst in kochendem Eisessig kaum löslich ist; gegen andere Lösungsmittel erweist sich dieses neue Bromderivat noch indifferenter als das ursprüngliche Product. Bei hinreichender Vergrösserung betrachtet bildet das Bromid kleine glänzende Nädelchen, die sich, ohne zu schmelzen, gegen 250° zersetzen; wie die Analyse ergab, liegt hier ein Bibromsubstitutionsproduct vor

Digitized by Google

0·2575 *g* Substanz gaben, mit Kalk geglüht etc., 0·1880 *g* Bromsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}Br_2N_2O_4$
Br	31·06	31·37

Jod wirkt bei weitem schwieriger ein.

Diäthylverbindung.

Nachdem das Diacetessigsäurebenzidinid zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält, so müssen dieselben auch leicht durch Alkylgruppen vertretbar sein.

Ich habe nur das Diäthylderivat untersucht.

Zur Darstellung desselben kann man das vorher beschriebene Natriumsalz verwenden.

Der alkoholischen Lösung fügt man einen kleinen Überschuss von Jodäthyl zu und erhitzt im Einschmelzrohre auf 100°; die Anfangs klare, schwach gelb gefärbte Lösung beginnt alsbald feste Körper auszuscheiden, und nach 2—3 Stunden ist die Reaction beendet; nun wird der abfiltrirte Niederschlag mit verdünntem Weingeist gewaschen und aus Eisessig umkrystallisirt. Beim langsamen Abkühlen scheiden sich feine, fast weisse Nädelchen ab, die über 300° unter starker Zersetzung schmelzen und sich gegen Lösungsmittel wie das ursprüngliche Product verhalten, nun nehmen Alkalien gar nichts auf, desgleichen Säuren; mit Eisenchlorid erhält man eine violette Färbung.

Analyse:

0·1501 *g* Substanz gaben verbrannt 0·3877 *g* Kohlensäure und 0·0983 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{18}(C_2H_5)_2N_2O_4$
C	70·44	70·58
H	7·25	6·86

Einwirkung von Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Der Structurformel zu Folge sollten diese beiden Reagentien auf die Substanz in bekannter Weise derart einwirken, dass

Digitized by Google

unter Wasseraustritt die Reste $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H \end{matrix}\!\!>\!N—H$ und NOH in das Molekül eintreten und, da im ersteren zwei CO-Gruppen vorhanden sind, so lag die Möglichkeit vor, dass auch zwei verschiedene Derivate entstehen dürften, je nachdem eine oder beide CO in Action treten.

Ich habe nun gefunden, dass nur Phenylhydrazin in diesem Sinne wirkt; beim Hydroxylamin trat wider Erwarten die Rückbildung von Benzidin ein. Suspendirt man das Diacetessigsäurebenzidinid in Eisessig und trägt eine Lösung von Hydroxylamin ein, so erfolgt schon bei gelindem Erwärmen am Wasserbade vollständige Lösung; beim Verdünnen dieser Lösung mit Wasser und durch Zusatz von wenig Ammon erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einem dünnen Krystallbrei; nach der Reinigung etc. zeigte die Analyse, der Schmelzpunkt, sowie das sonstige Verhalten des Benzidins.

Analyse:

0·1706 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4880 *g* Kohlensäure und 0·1030 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_{12}N_2$
C.....	78·01	78·26
H.....	6·70	6·51

Eine Erklärung dieser Reaction ist darin zu finden, dass bei Gegenwart von Säuren durch Aufnahme von Wasser Verseifung eintritt und einerseits Acetessigsäure, sowie anderseits Benzidin gebildet werden, welch erstere als unbeständig sich in Kohlensäure und Aceton spaltet und welch letzteres auch durch die Baeyr'sche Probe nachgewiesen wurde.

$$\begin{matrix} C_6H_4—NH—CO—CH_2—OC—CH_3 \\ | \\ C_6H_4—NH—CO—CH_2—OC—CH_3 \end{matrix} + 2H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + 2CH_3—CO—CH_3 + 2CO_2.$$

Es wurde nun auch versucht, ob nicht andere Chloride, wie z. B. Chlorammon, in gleicher Weise wirken; bei letzterem

Digitized by Google

gelang es nicht, Benzidin zu erhalten; doch scheint die Substanz bei längerem Kochen mit Wasser, namentlich unter Druck, zersetzt zu werden.

Übergiesst man Diacetessigsäurebenzidinid mit Phenylhydrazin, so tritt eine deutlich wahrnehmbare Erwärmung ein. Zur Vervollständigung der Reaction wurden zwei Moleküle Phenylhydrazin auf ein Molekül des Benzidinids verwendet, und, um leicht eine homogene Masse zu erhalten, kann man etwas absoluten Alkohol zusetzen; hierauf erhitzt man langsam unter Druck auf 140—150° und lässt bei dieser Temperatur 1 bis 2 Stunden reagiren. Das noch warme Product wird dann in Äther gegossen, wobei sich alsbald ein krystallinischer, schwach gelb gefärbter Niederschlag bildet, der, mit Äther gewaschen, vollkommen weiss wird; derselbe wird nochmals vom Filter genommen und bei gelinder Temperatur mit Äther digerirt, filtrirt, abgesaugt und im Vacuum getrocknet. Man erhält dann bei diesem Vorgange kleine, körnige, vollkommen weisse Krystalle, die sich bei 250° stark verfärben, in Alkohol, Äther, Chloroform sehr wenig löslich sind und von Eisessig nur unbedeutend aufgenommen werden. Verdünnte Lauge löst dieses Product sehr leicht; beim Neutralisiren mit Salzsäure fällt die Substanz anfangs flockig, löst sich dann bei einem Überschusse der Säure und fällt nach kurzer Zeit als ein Krystallpulver zu Boden. Die für die ursprüngliche Substanz charakteristische Färbung mit Eisenchlorid bleibt hier aus; an ihre Stelle tritt nur eine schwache Braunfärbung ein. Ammoniakalische und Alkohol enthaltende Silberlösung wird sehr leicht reducirt, nicht aber Fehling'sche Lösung

$$C_{20}H_{20}N_2O_4 + C_6H_5HN-NH_2 = H_2O + C_{26}H_{26}N_4O_3.$$

Analyse:

I. 0·1930 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4988 *g* Kohlensäure und 0·1001 *g* Wasser.

II. 0·1620 *g* gaben 0·4171 *g* Kohlensäure und 0·0842 *g* Wasser.

III. 0·2301 *g* Substanz gaben bei 748 *mm* Barometerstand und 22° C. 33 cm^3 feuchten Stickstoff.

Digitized by Google

	Gefunden			Berechnet für $C_{26}H_{26}N_4O_3$
	I.	II.	III.	
C.....	70·37	—	70·58	70·58
H	5·77	—	5·88	5·88
N	—	13·10	12·67	12·67

Wie man leicht erkennt, ist nur ein Sauerstoffatom einer Carbonylgruppe durch den Rest des Phenylhydrazins ersetzt worden; der Versuch, ein zweites Atom zu substituiren, ist mir nicht gelungen; wenigstens konnte ich den Moment der Endreaction nicht feststellen.

Monoacetessigsäurebenzidinid.

Eine glatte Darstellung dieser Verbindung ist noch ausständig. Die Vermuthung, dass bei Anwendung von gleichen Molekülen Benzidin und Acetessigester nur ein Monoderivat zu entstehen hätte, war nicht zutreffend. Wohl entwich unter diesen Reactionsbedingungen eine geringere Menge Alkohol als bei den früheren Gewichtsverhältnissen, aber die Bildung des Diderivates war nicht zu umgehen, und es blieb relativ eine grössere Menge Benzidin unangegriffen, respective des Additionsproductes von Benzidin und Acetessigester. Wie ich schon Eingangs erwähnt habe, bildet sich auch bei Anwendung von selbst grösseren Mengen als 2 Molekülen Acetessigester auf 1 Molekül Benzidin auch das Monoderivat, so dass es gewissermassen als Nebenproduct gewonnen werden kann. In diesem Falle findet es sich in verschiedenen Theilen der bei Reinigung des Diacetessigsäureanhydrids erhaltenen Rückstände, und zwar einerseits in dem ätherischen Extract, ferner in der Mutterlauge der Essigsäure, die man beim Umkrystallisiren verwendet; ferner ist das noch unreine Dibenzidinid hiemit gemengt.

Zur Isolirung des Monoacetessigsäurebenzidinids konnte ich seine Eigenschaften benützen, dass es in Lauge und verdünnten Säuren löslich ist; hiedurch konnte einerseits vom Benzidin getrennt (Benzidin unlöslich), anderseits durch Säuren von dem Dibenzidinid geschieden werden (letzteres

Digitized by Google

ist in verdünnten Säuren nicht löslich). Zur directen Darstellung verfährt man wie folgt:

1 Molekül Benzidin wird mit etwa $1^1/_2$ Molekülen Acetessigester in derselben Weise wie Anfangs erhitzt; auch die erstere Art des Aufarbeitens bleibt dieselbe, nur wird kürzere Zeit mit Äther extrahirt. Der erhaltene Rückstand wird mit warmer, mässig concentrirter Lauge digerirt, über Glaswolle filtrirt, das Filtrat mit Säure partiell neutralisirt, wodurch das Diacetessigsäurebenzidinid zuerst fällt; hierauf wird rasch filtrirt, das Filtrat wird mit Salzsäure übersättigt; es fällt das noch unreine Salz des Monoderivates; dasselbe wird in ganz verdünntem, heissen Weingeist gelöst, nöthigen Falles mit Thierkohle gekocht, filtrirt und zum Filtrate etwas concentrirte Salzsäure zugefügt; nun lässt man langsam erkalten, wobei kleine, feine, seidenglänzende Nädelchen entstehen, die, wie die Analyse zeigte, das Chlorhydrat der reinen Base vorstellen.

Handelt es sich darum, aus den ätherischen Rückständen das Product zu isoliren, so wird der Äther am Wasserbade entfernt, hierauf mit verdünnter Salzsäure übergossen; der Niederschlag wird jetzt erst in verdünnter Lauge in der Wärme digerirt und die Lösung wird weiters in der oben angegebenen Weise verarbeitet.

Zur Darstellung der Base zersetzt man das Chlorhydrat mit verdünntem Ammon, wäscht gut aus, trocknet im Vacuum, später bei 120°. Dieselbe stellt kleine, körnige Krystalle dar, die in Alkohol, Äther, Benzol etc. sehr schwer löslich sind; Essigsäure löst leichter; in Säuren ist die Substanz, besonders frisch gefällt, löslich; ebenso in Lauge und wird durch Chlorammon wieder ausgefällt; mit Eisenchlorid entsteht eine intensive, Anfangs grünliche, dann rasch in Violett übergehende Färbung. Silberlösung wird reducirt; im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich die Base gegen 300° ohne zu schmelzen. Die Salze sind dem Benzidin ähnlich, schwer löslich.

Analyse:

I. 0·1783 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4710 *g* Kohlensäure und 0·0987 *g* Wasser.
II. 0·1660 *g* gaben 0·430 *g* Kohlensäure und 0·0881 *g* Wasser.

Digitized by Google

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$
C	72·03	71·62	71·64
H	5.98	5·89	5·98
N	—	—	10·44

Es liegt demnach ein Product vor, wo nur die eine Amidogruppe mit Acetessigester in Action getreten, während die zweite intact geblieben ist.

$$\begin{matrix} C_6H_4NH_2 \\ | \\ C_6H_4NH_2 \end{matrix} + CH_3-CO-CH_2-COO-C_2H_5$$
$$= C_6H_4(-NH-CO-CH_2-CO-CH_3)-C_6H_4NH_2 + C_2H_5HO$$

Chlorhydrat.

Dieses schon vorhin erwähnte Salz kann auch in der üblichen Weise aus der reinen Base gewonnen werden; es stellt zarte glänzende Nädelchen dar, die in Wasser schwer löslich sind, leichter in sehr verdünntem Weingeist; in concentrirter Salzsäure ist das Salz fast gar nicht löslich, so dass die wässerige Lösung durch Zusatz von Salzsäure gefällt wird. Mit Platinchlorid entsteht in der Kälte ein blassgelber flockiger Niederschlag; bei gelindem Erwärmen tritt Reduction desselben ein.

I. 0·3680 *g* im Toluolbade getrockneter Substanz gaben, mit verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Silbernitrat gefällt etc., 0·1740 *g* AgCl.

II. 0·3500 *g* Substanz, in derselben Weise behandelt, 0·1643 *g* AgCl.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2HCl$
Cl	11·69	11·61	11·65

Sulfat.

Wird man am einfachsten erhalten, indem man zu einer heissen Lösung des Chlorhydrates verdünnte Schwefelsäure

Digitized by Google

zusetzt, wo das Salz in Form von weissen Flocken, die aus kleinen Nädelchen bestehen, gefällt wird; es ist in Wasser noch schwerer löslich als das Chlorhydrat.

0·3668 *g* der bei 120° getrockneten Substanz gaben, mit Ammoniak und heissem Wasser so lange versetzt bis eine klare Flüssigkeit entsteht, hierauf mit Ghlorbarium gefällt und mit Salzsäure wieder angesäuert etc., 0·1330 *g* $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{16}H_{16}N_2O_2)_2H_2SO_4$
H_2SO_4....	15·24	15·45

Nitrat.

Dasselbe erhält man, wenn die Base in heissem Wasser suspendirt wird, unter allmäligem vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salpetersäure; es bildet schöne flache Nadeln von beträchlicher Grösse. Bezüglich des Löslichkeitsverhältnisses gleicht es dem Chlorhydrat.

Analyse:

0·1790 *g* Substanz gaben verbrannt 0·3804 *g* Kohlensäure und 0·888 *g* Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2HNO_3$
C.....	57·95	57·95
H.....	5·51	5·13

Ringschliessung unter Wasseraustritt aus Mono- und Diacetessigsäurebenzidinid.

In ganz analoger Weise wie die Anilide der Basen $C_nH_{2n-5}N$ unter Wasseraustritt Chinolinderivate, respective methylirte Oxychinoline geben, erfolgt die Reaction bei den oben erwähnten Producten.

Amidophenylenoxylepidin.

Als solches soll das aus Monoacetessigsäurebenzidinid bereitete Chinolinderivat bezeichnet werden. Zu seiner Darstellung

Digitized by Google

wird die gut getrocknete und fein verriebene Base langsam in 4—5 Theile concentrirte Schwefelsäure eingetragen und etwa 12 Stunden stehen gelassen; zum Schlusse erhitzt man kurze Zeit am Wasserbade und giesst hierauf in kaltes Wasser, wobei eine klare Lösung resultirt; man fällt mit Ammon partiell, bis die Flüssigkeit farblos ist; hierauf wird rasch filtrirt und das Filtrat vollkommen ausgefällt.

Das so erhaltene Product ist, unter der Voraussetzung, dass die zur Anwendung gebrachte Substanz rein war, nur das Chinolinderivat. Man kann auch in der Weise vorgehen, dass man die schwefelsaure Lösung mit Ammon nur schwach absättigt, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag des Sulfates bildet, der abfiltrirt etc., mit Ammon weiter zersetzt werden kann.

Diese neue Base stellt vollkommen weisse Körner dar, die in Alkohol, Äther, Benzol etc. sehr schwer löslich sind; sie werden aber von Eisessig leicht aufgenommen und können aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden. Mit Eisenchlorid entsteht eine violette Färbung; reducirende Eigenschaften sind nicht vorhanden.

Analyse:

I. 0·1885 *g* Substanz gaben verbrannt 0·5277 *g* Kohlensäure und 0·0978 *g* Wasser.

II. 0·1680 *g* gaben 0·4742 *g* Kohlensäure und 0·0886 *g* Wasser.

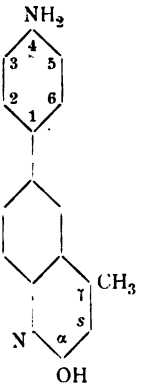
III. 0·2737 *g* Substanz gaben nach Dumas bei 748 *mm* Barometerstand und 22° G. 27·5 cm^3 feuchten Stickstoff.

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O$
	I.	II.	III.	
C	76·80	76·92	—	76·80
H	5·60	5·85	—	5·60
N	—	—	11·27	11·20

Die Constitution dieser Verbindung lässt sich mit Rücksicht auf die beim Anilin von Knorr[1] angeführten Thatsachen nach folgendem Schema bezeichnen:

[1] Annalen, 236, 112.

Digitized by Google



Amidophenylenoxylepidin.

Dioxydilepidin.

Entsteht in analoger Weise wie das vorher erwähnte Chinolinderivat aus Diacetessigsäurebenzidinid und 5—6 Theilen concentrirter Schwefelsäure nach zwölfstündigem Stehenlassen. In Wasser gegossen fällt das Product weiss und flockig; beim Filtriren färbt es sich eigenthümlich grün; es ist in Alkohol und Äther äusserst schwer löslich und wird von kochendem Eisessig auch nur wenig aufgenommen. Verdünnte Mineralsäuren und Alkalien lösen das Product nicht, wohl aber concentrirte Schwefelsäure; geringe Mengen Wasser fällen es fast quantitativ. Es schmilzt über 300°; mit Eisenchlorid entsteht keine Färbung. Die Unlöslichkeit dieser Substanz in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln erschwert sehr eine weitere Untersuchung derselben.

Analyse:

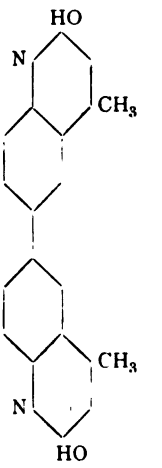
I. 0·1559 *g* Substanz gaben verbrannt 0·4320 *g* Kohlensäure und 0·0750 *g* Wasser.

II. 0·1993 *g* Substanz gaben nach Dumas bei 750 *mm* Barometerstand und 24° C. 15 cm^3 feuchten Stickstoff.

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
C.....	75·57	75·94
H	5·34	5·03
N.....	8·79	8·86

Digitized by Google

Unter Berücksichtigung der Strukturformel des Amidophenylenoxylepidins dürfte die des Dioxylepidins durch nachfolgende Skizze charakterisirt sein:



Zum Schlusse möchte ich noch die angenehme Pflicht erfüllen, Herrn Prof. Dr. E. Lippmann meinen höflichsten Dank für die werkthätige Unterstützung auszusprechen, welche er mir in aller Richtung hin während der Ausführung dieser meiner Arbeit angedeihen liess.

Digitized by Google

Die Isomeren des Cantharidins

(II. Mittheilung über das Cantharidin)

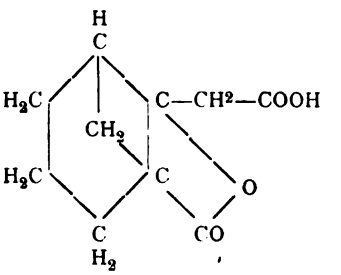
von

Dr. **Hans Meyer.**

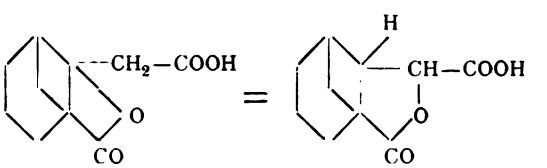
Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität zu Prag.

I. Zur Kenntniss der Cantharsäure.

In einer früheren Mittheilung[1] habe ich für das Cantharidin die Formel



zu begründen versucht und für den Übergang dieser Substanz in die isomere Cantharsäure die Gleichung



angegeben.

Zur Stütze der damit ausgesprochenen Ansicht über die Constitution der Cantharsäure habe ich nunmehr die folgenden,

[1] M. 18, 393.

Digitized by Google

von der supponirten Formel geforderten Thesen zu beweisen unternommen:

»Die Cantharsäure, welche an Stelle des stark gespannten β-Lactonringes ein fünfgliederiges System enthält, muss sich leicht und glatt aus Cantharidin darstellen lassen und muss das der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ entsprechende Moleculargewicht besitzen«.

»Die Stabilität des γ-Lactonringes muss eine grössere sein als diejenige der entsprechenden Gruppe im Cantharidin«.

»Das Verschwinden des tertiären Hydroxyls der Cantharidinsäure muss in dem Verhalten der Cantharsäure zum Ausdrucke kommen«.

»Die Cantharsäure muss den Charakter einer gesättigten Verbindung besitzen«.

»Die gegebene Formel muss endlich die Existenzmöglichkeit, die Bildungsweise und Constitution des Isocantharidins von Anderlini und Ghiro[1] leicht erklärbar erscheinen lassen«.

Überführung des Cantharidins in Cantharsäure.

Piccard, der Entdecker der Cantharsäure, erhielt die Substanz durch drei- bis achtstündige Einwirkung von Jodwasserstoffsäure (1·7—1·9 spec. Gew.) bei 100°, nach ziemlich complicirter Reinigung neben Harz und jodhaltigen Nebenproducten.[2]

Später hat Homolka[3] durch Anwendung stärker concentrirter Jodwasserstoffsäure (1·96) die Reactionsdauer etwas abgekürzt und zur Isolirung der Cantharsäure einen weniger umständlichen Weg eingeschlagen.

Endlich fand Anderlini im Vereine mit Ghiro[4] in der Chlorsulfonsäure ein bequemes Mittel, um die Isomerisation, welche nach dem Verfahren von Piccard—Homolka ziemlich precär ist, zu einer leicht durchführbaren und in Bezug auf Ausbeute sehr expeditiven Reaction zu gestalten.

---

[1] Gaz. chim. it. 21, II, 58 und Ber. 24, 1997.

[2] Ber. 10, 1505.

[3] Ber. 19, 1086.

[4] Gaz. chim. it. 21, II, 52.

Digitized by Google

Schliesslich gibt dieser Forscher auch beiläufig an,[1] Cantharsäure mittelst Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure erhalten zu haben.

Die — ein wenig modificirte — elegante Methode Anderlini's und Ghiro's macht es möglich, bis zu 70% Cantharsäure zu isoliren, wobei die Umlagerung bei Zimmertemperatur und fast ohne Bildung von Nebenproducten verläuft.

Folgende Vorschrift liefert zuverlässige Resultate:

Je 2 *g* fein geriebenes Cantharidin werden langsam in 10 *g* mittelst Eis gekühlter Chlorsulfonsäure gelöst und im verschlossenen Kölbchen $3^1/_2$ Stunden lang in der Kälte stehen gelassen. Die Lösung darf alsdann nur schwach gelb gefärbt sein. Nun wird vorsichtig auf die fünffache Menge Eis gegossen, welches sich in einem Kochkolben unter dem Abzuge befindet.

Nachdem die Zersetzung des Schwefelsäurechlorides beendet ist und alles Eis sich gelöst hat, erwärmt man die Flüssigkeit auf dem kochenden Wasserbade, bis das ursprünglich milchig getrübte Liquidum klar geworden ist. Dabei verflüchtigen sich, wie man dem Geruche nach schliessen muss, geringe Mengen von Cantharen.

Nach einer halben Stunde hat sich etwas unverändertes Cantharidin — öfters nur Spuren — ausgeschieden, von dem heiss durch ein gehärtetes Filter abfiltrirt wird.

Beim Erkalten scheidet sich ein Theil der gebildeten Cantharsäure in schwach gelblich gefärbten Krystalldrusen ab (*A*).

Um die noch gelösten Antheile der Säure zu gewinnen, verdünnt man mit Wasser, fällt die Hauptmenge der Schwefelsäure durch festen Ätzbaryt und kocht das Filtrat dreimal mit je 100 cm^3 Chloroform eine Stunde lang am Rückflusskühler.

Die nach dem Abdestilliren des Extractionsmittels restirende weissliche Krystallmasse, welche ausser Cantharsäure noch geringe Mengen einer leicht schmelzenden, chlorhaltigen Substanz enthält, wird in siedendem Wasser gelöst und mit wenig Thierkohle entfärbt. Man filtrirt und lässt 12 Stunden stehen.

---

[1] Gaz. chim. it. 23, I, 121.

Digitized by Google

Das Filtrat von der ausgeschiedenen Cantharsäure wird zum Umkrystallisiren der Ausscheidung *A* verwendet. Die Mutterlauge wird zur Trockne gebracht und die geringe Menge noch in ihr enthaltenen Substanz durch Aufstreichen auf Thon und Umkrystallisiren gereinigt.

Die Ausbeute beträgt bis zu 70%; der Rest des Cantharidins scheint grösstentheils als Cantharen verflüchtigt zu werden. Der Barytniederschlag enthält kein organisches Salz.

Die so erhaltene Cantharsäure zeigt die in der Literatur angegebenen Eigenschaften. Aus Wasser krystallisirt, bildet sie grosse, büschelförmig gruppirte Platten; der Schmelzpunkt liegt nicht ganz scharf bei 274—276° (uncorr.). Sie bildet leicht übersättigte Lösungen.

Um Sicherheit darüber zu gewinnen, dass das Product der Umwandlung des Cantharidins nicht etwa ein Polymeres des letzteren sei, habe ich Moleculargewichtsbestimmungen der Cantharsäure ausgeführt. Als Lösungsmittel diente Aceton. Die Bestimmungen wurden im Beckmann'schen Apparate vorgenommen.

Versuch	Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Siedepunkts-Erhöhung	Constante	Moleculargewicht	
					gefunden	berechnet für $C_{10}H_{12}O_4$
1	11·483	0·1173	0·092	16·7	185	196
2	11·483	0·1520	0·12	»	184	»
3	11·483	0·2696	0·20	»	196	»

Die Reinheit des verwendeten Präparates wurde durch Titration controlirt.

0·3428 *g* verbrauchten 17·3 cm^3 Zehntelnormal-Kalilauge.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}O_2COOH$
KOH	28·3	28·6

Digitized by Google

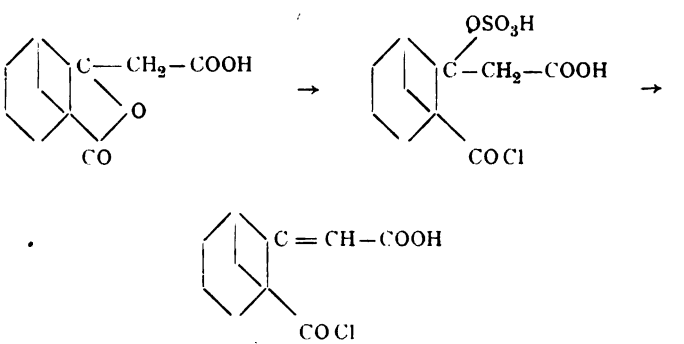
Daraus berechnet sich das Moleculargewicht:

	Gefunden	Berechnet
Mol.-Gew.	198	196

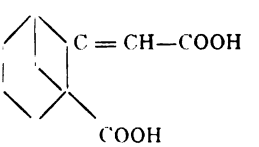
Somit erscheint es sichergestellt, dass das Cantharidin schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit glatt in die einbasische Cantharsäure übergeht, welcher das gleiche Moleculargewicht $C_{10}H_{12}O_4$ zukommt.

Stabilität des γ-Lactonringes der Cantharsäure.

Die Einwirkung der Chlorsulfonsäure auf das Cantharidin, ebenso wie diejenige der Jodwasserstoffsäure, verläuft offenbar so, dass das Cantharidin vorübergehend das Sulfuryloxychlorid addirt, worauf der SO_3H-Rest mit dem einen α-Wasserstoffatome als Schwefelsäure abgespalten wird:

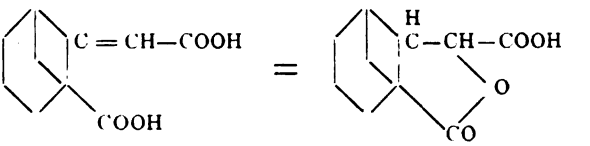


Durch die entstehende Schwefelsäure, eventuell erst beim Eingiessen in Wasser wird dieses Säurechlorid in die ungesättigte Säure

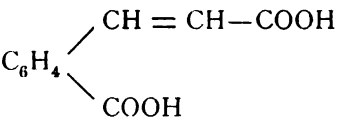


verwandelt, welche sich sofort in das isomere Lacton umwandelt:

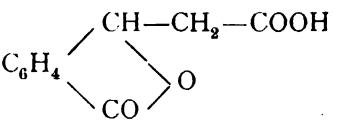
Digitized by Google



ähnlich wie die Orthozimmtcarbonsäure



leicht in Benzhydrylessigcarbonsäureanhydrid



übergeht.[1]

Der so entstandene γ-Lactonring ist sehr beständig und daher kommt es, dass man selbst aus stark alkalischen Lösungen nur einbasische Salze erhält (Piccard[2]) und dass die Cantharsäure nur einen Monomethyläther liefert (Homolka[3]).

Cantharidin wird dagegen von überschüssigem Alkali zu einer Dicarbonsäure aufgespalten, dergestalt, dass man bei der Titration einer mit überschüssiger Lauge gekochten Probe einen ziemlich genau $1^1/_2$ Carboxylen entsprechenden Werth erhält, und der gleichen Alkalimenge entspricht die Verseifungszahl des Dimethylesters.

0·437 *g* Cantharidin verbrauchten nach dem Neutralisiren und halbstündigem Kochen mit überschüssiger Lauge noch 0·066 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $^1/_2$ COOH	Gefunden
KOH	14·3	15·1

[1] B. 10, 2200. — M. 9, 530.
[2] B. 11, 2122.
[3] B. 19, 1087.

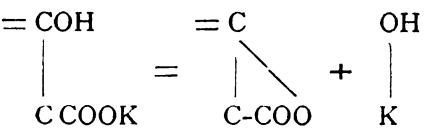
Digitized by Google

0·384 *g* Dimethylcantharidin wurden durch einstündiges Kochen mit alkoholischer KOH verseift. — Verbraucht wurden 0·140 *g* KOH.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $1^1/_2$ COOH	Gefunden
KOH	34·95	36·5

Diese Erscheinung erklärt sich so, dass nur bei einem gewissen Überschusse von freiem Alkali die Dicarbonsäure als solche beständig ist; bei fortschreitender Abstumpfung des Alkalis wird ein immer wachsender Theil der Substanzmenge in Lactonsäure verwandelt, wodurch wieder Kali freigemacht wird:



Gleichgewicht tritt ein, wenn etwa ein Viertel der Gesammtmenge an Cantharidin »zugeklappt« ist; in diesem Momente zeigt der Indicator Neutralität an.

Neutralisirte Lösungen von Cantharidin enthalten daher etwa 75% zweibasisches neben 25% einbasischem Salz und die durch Fällung aus neutralisirten Lösungen erhaltenen Producte ebenso, wie die durch Mischen berechneter Mengen von Cantharidin und Base beim Eindampfen erhaltenen Salze sind nicht rein, sondern enthalten viel freies Cantharidin, das aus dem schwachen Lactonsäuresalz durch hydrolytische Spaltung entsteht.[1]

Daher kommt es auch, dass, wie ich in meiner ersten Abhandlung hervorgehoben habe,[2] durch directes Titriren neutralisirtes Cantharidin bei der Esterificirung ein Gemisch von Dimethyläther und Säure, aber keinen Monoäther liefert. Auch bei

[1] Aus diesem Grunde verdienen Formeln und Beschreibung der zahlreichen von Dragendorff und Masing (Archiv f. Pharm. 182, 233 und 183, 215) dargestellten Cantharidinsalze kein Vertrauen (vergl. auch Liebreich, Therapeutische Monatshefte, 1891, 176).

[2] M. 18, 400.

Digitized by Google

der Alkylirung des Homolka'schen Silbersalzes[1] konnte ich nur mässige Ausbeute — an Dimethylcantharidin — erzielen.

Während also das Cantharidin beim Zurücktitriren alkalischer Lösungen etwa 50% des zweiten Carboxyls nachweisen lässt, wird die Cantharsäure nur zu etwa 10% aufgespalten, d. h. eine neutralisirte Lösung der Säure enthält höchstens 5% zweibasisches Salz.

0·3428 *g* durch directe Titration neutralisirter Cantharsäure verbrauchten nach halbstündigem Kochen mit überschüssiger Lauge noch 1·7 *cm*³ zehntelnormaler Kalilauge, dann nichts mehr.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\frac{1}{2}$ COOH
KOH	2·82	2·86

Die Cantharsäure stellt sich mit diesem Verhalten in die Reihe anderer Lactone aus verwandten Körperclassen, wie der α-Oxycamphoronsäure, von welcher vor Kurzem Baeyer und Villiger fanden,[2] dass »der Neutralisationspunkt nicht mehr genau erkennbar ist, wenn mehr Kali zugesetzt wird, als der Sättigung der freien Carboxylgruppen entspricht, was wohl der Rückbildung des Lactonringes unter Abspaltung von Alkali zuzuschreiben ist«.

Ihre bei der Titration gefundenen Zahlen:

Gefunden	22·35%
Berechnet für zweibasisch ..	20·68
Berechnet für dreibasisch ...	31·03

zeigen analoge Werthe, wie die für Cantharsäure ermittelten; die α-Oxycamphoronsäure bildet danach 5·4% primäres Salz.

Wir müssen annehmen, dass bei genügend grossem Kaliüberschuss alle Lactonringe gesprengt werden, wird doch selbst

[1] B. 19, 1083.

[2] B. 30, 1958.

Digitized by Google

im Phenolphtaleïn durch grosse Kalimengen Säurebildung veranlasst.

Wenn es daher gelingt, eine passende Reaction aufzufinden, mittelst deren man das Lacton in der alkalischen Lösung selbst beobachten kann — wie sich ja beim Phenolphtaleïn die Ringsprengung durch das Verschwinden der rothen Farbe der Lösung verräth — so muss man im Stande sein, das Vorhandensein des zweiten Carboxylrestes in der Cantharsäure noch mit grösserer Sicherheit, als durch die Titration, zu diagnosticiren.

Nun hat bekanntlich Fritz Fuchs[1] eine schöne Methode ausgearbeitet, mittelst welcher der durch Säuren aus Kaliumsulfhydratlösungen nach der Gleichung

$$RCOOH + KSH = RCOOK + SH_2$$

entwickelte Schwefelwasserstoff gemessen und dadurch die in einer Substanz enthaltene Menge von Carboxyl quantitativ ermittelt werden kann.

Der allgemeinen Anwendbarkeit der Methode steht die Unlöslichkeit oder Schwerlöslichkeit mancher Säuren in der Sulfhydratlösung im Wege; es ist aber selbstverständlich, dass die Methode niemals zu hohe, sondern nur höchstens zu niedrige Zahlenwerthe liefern kann.

Im Allgemeinen sind Lactone in der KSH-Solution unlöslich und zeigen daher Phtalid, Meconin, Phenolphtaleïn und Cantharidin im Fuchs'schen Apparate keinerlei Reaction;[2] mit Cantharsäure aber erhielt ich sehr befriedigende Resultate.

Einwirkung von Kaliumsulfhydratlösung auf Cantharsäure.

Cantharsäure löst sich leicht im Fuchs'schen Reagens. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wurde nach der Luftverdrängungsmethode bestimmt.

I. 0·1059 *g* gaben 12 *cm*³ Gas bei 21° C. und 746 *mm* Barometerstand.

---

[1] M. 9, 1132. M. 9, 1143. M. 11, 363.

[2] Nach Versuchen, welche Herr Krzmař im hiesigen Laboratorium angestellt hat.

Digitized by Google

II. 0·1045 *g* gaben 12·8 *cm*³ Gas bei 24° C. und 745 *mm* Barometerstand.

III. 0·1119 *g* gaben 12 *cm*³ Gas bei 24° C. und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für	
	I	II	III	1 COOH	2 COOH
Schwefelwasserstoff	30·26	32·3	28·56	17·34	34·18

Diese Resultate lassen es zweifellos erscheinen, dass in der Cantharsäure neben dem freien Carboxyl eine Lactongruppe vorhanden ist, welche im Vergleich zum Cantharidin gegen die Aufspaltung durch Alkali einen fünfmal so grossen Widerstand leistet, daher eine γ-Lactongruppe sein muss.

Zur Zeit meiner ersten Mittheilung über den Gegenstand war das Cantharidin das einzige bekannte nichtaromatische β-Lacton und es musste auffallen, dass dasselbe, im Gegensatze zu allen übrigen Vertretern dieser Körperclasse, verhältnissmässig schwer Kohlensäureabspaltung erleidet.

Inzwischen haben nun Baeyer und Villiger[1] das β-Lacton der asymmetrischen Dimethyläpfelsäure

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2-C\text{——}CH-COOH \\ \qquad\quad\;\; | \qquad\;\; | \\ \qquad\quad\;\; CO-O \end{array}$$

dargestellt, welches ohne merkliche Kohlensäureabspaltung bei 250—260° destillirt werden konnte.[2]

Auch in dieser Beziehung zeigt also unsere Substanz den fettkörperähnlichen Charakter der vollkommen hydrirten Benzolderivate.

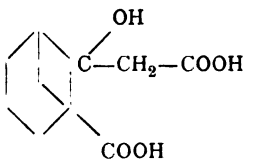
[1] B. 30, 1954.

[2] Übrigens werden auch γ-Lactone öfters sehr leicht — schon durch Kochen mit Wasser — unter CO_2 Abspaltung zersetzt, wie z. B. die Isocarbopyrotritarsäure. (Knorr, B. 22, 164.) Vergl. auch Ann. 303, 145.

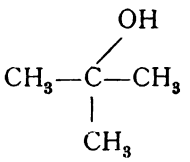
Digitized by Google

Wie schon seinerzeit hervorgehoben wurde, zeigt das Cantharidin auch Oxydationsmitteln gegenüber das Verhalten einer substituirten Essigsäure $C_8H_9O_2—CH_2COOH$ und ist selbst gegen kochende Sodapermanganatlösung resistent.

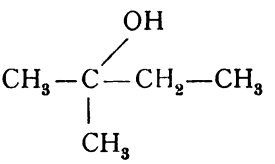
Dies wird vollständig verständlich, wenn man sich die Analogie der Cantharidinsäureformel



mit derjenigen des Trimethylcarbinols



und des tertiären Amylalkohols



vergegenwärtigt, welche ebenfalls von 4procentiger Permanganatlösung selbst bei Zusatz von Alkali und selbst in der Wärme unangegriffen bleiben.

In all diesen Verbindungen bildet eben das resistente tertiäre Hydroxyl den einzigen Angriffspunkt für das Oxydationsmittel.[1]

Die Cantharsäure, aus dem vollkommen gesättigten Cantharidin durch ein Reductionsmittel — Jodwasserstoffsäure — erhältlich, kann auch keine doppelten Bindungen enthalten.

Dementsprechend zeigte sich auch Brom in Chloroform-, Schwefelkohlenstoff- und Eisessiglösung vollkommen ohne Wirkung auf diesen Körper.

---

[1] Vergl. auch Ann. 289, 355 und 360.

Digitized by Google

Anderseits aber ist vorauszusehen, dass die Cantharsäure, welche nicht mehr den tertiären Kohlenstoff enthält, bei welcher vielmehr der Brückensauerstoff der Lactongruppe an ein secundäres C-Atom geknüpft ist, gegen das Baeyer'sche Reagens nicht unempfindlich sein werde.

Thatsächlich wird die Substanz von Sodapermanganat schon in die Kälte fast augenblicklich unter Braunsteinabscheidung angegriffen.

Das Oxydationsproduct bildet eine syrupöse Säure, welche leichtlösliche Salze liefert und deren Untersuchung im Gange ist.[1]

II. Über Isocantharidin.

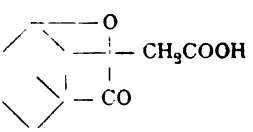
Anderlini und Ghiro haben[2] durch dreistündiges Erhitzen der Cantharsäure mit Acetylchlorid im Rohre bei 135° ein weiteres Isomeres des Cantharidins erhalten, welches sie als Säureanhydrid erkannt haben und Isocantharidin benennen.

Die Darstellung gelingt ganz leicht nach der Vorschrift der Entdecker. Um rasch reines, krystallisirtes Isocantharidin zu erhalten, erscheint es zweckmässig, das Rohproduct in Aceton zu lösen und das Letztere bei Zimmertemperatur verdunsten zu lassen. Man erhält so grosse, farblose Platten vom Schmelzpunkte 76° und vollkommener Reinheit.

Moleculargewichtsbestimmung.

Dieselbe wurde sowohl nach der Siedepunkts-, wie nach der Gefrierpunktsmethode vorgenommen und lieferte den Beweis, dass thatsächlich ein Körper $C_{10}H_{12}O_4$ vorliegt.

[1] Diese leichte Oxydirbarkeit lässt auch die immerhin noch mögliche Formel für die Cantharsäure



höchst unwahrscheinlich erscheinen, aus deren Aufspaltung wieder nur eine tertiäre Alkoholgruppe resultiren könnte.

[2] Gaz. chim. it. 21, II, 58. — B. 24 1999.

Digitized by Google

Siedepunktserhöhung in Aceton.

Apparat von Beckmann.

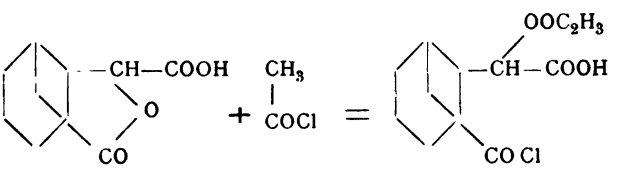
Versuch	Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Siedepunktserhöhung	Moleculargewicht	
				gefunden	berechnet
1	0·1871	10·1572	0·134	229	196
2	0·1874	10 1572	0·14	220	»

Gefrierpunktserniedrigung in Eisessig.

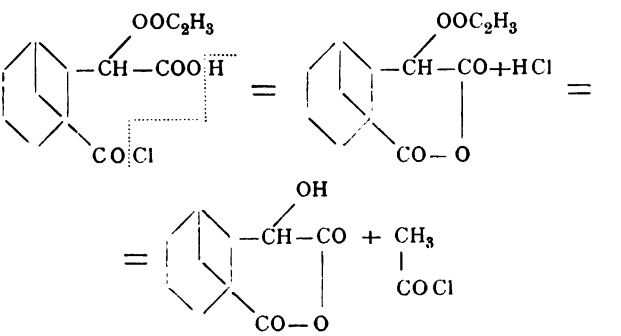
Apparat von Eykmann.

Gewicht der Substanz	Eisessig	Depression	Moleculargewicht	
			gefunden	berechnet
0·1178	16·0385	0·03	183	196

Die Bildungsweise dieser Substanz ist jedenfalls so zu denken, dass die Cantharsäure erst Acetylchlorid addirt:



Hierauf wird Salzsäure abgespalten, welche den gebildeten Essigester unter Regeneration des Acetylchlorids verseift:



Digitized by Google

Thatsächlich ist in den Röhren nach der Reaction kein Druck vorhanden.

Der Formel entsprechend und conform den Beobachtungen Anderlini's und Ghiro's an den Salzen der Substanz, liefert dieselbe bei der Titration Zahlenwerthe, welche einer Dicarbonsäure entsprechen.

Das in Alkohol gelöste Isocantharidin wurde drei Viertelstunden mit überschüssiger zehntelnormaler Kalilauge gekocht und alsdann zurückgemessen.

0·341 *g* verbrauchten 35·5 cm^3 zehntelnormale KOH.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für 2 COOH
KOH	58·3	57·5

Daraus ergibt sich das Moleculargewicht:

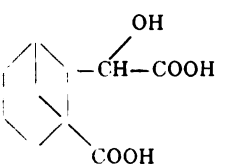
$$M.\text{-}G. = 192,$$

während sich für $C_{10}H_{12}O_4$:

$$M.\text{-}G. = 196$$

berechnet.

Das dem Isocantharidin entsprechende Hydrat:



haben Anderlini und Ghiro durch Kochen des Anhydrids mit Wasser erhalten. Es ist mir indessen nicht gelungen, auf diese Weise zu einem vollkommen reinen Producte zu gelangen; es wird hievon noch weiter unten die Rede sein.

Auf folgende Art kann man hingegen recht leicht ein ganz reines Präparat gewinnen.

Isocantharidin wird in eine kochende 10procentige Lösung von Baryumacetat eingetragen. Die Substanz löst sich auf und

Digitized by Google

beim fortgesetzten Erhitzen scheidet sich allmälig das schon von Anderlini und Ghiro beschriebene Baryumsalz als feiner, blätteriger Niederschlag aus, welcher nach dem Erkalten mit Wasser gewaschen und zu seiner Reinigung in verdünnter Essigsäure gelöst wird.

Man filtrirt, eventuell nach dem Entfärben mit Thierkohle, und versetzt das wasserklare Filtrat mit Ammoniak bis zur bleibenden Trübung. Bald scheidet sich dann das Barytsalz vollkommen rein in glänzenden, weissen Plättchen ab.

Das gewaschene Salz wird nun im Scheidetrichter mit Wasser aufgeschlemmt und mit der berechneten Menge Schwefelsäure versetzt, Äther zugegeben und ausgeschüttelt.

Nach nochmaligem Zusatz von Äther ist die ganze Menge der Isocantharidinsäure in das Lösungsmittel übergegangen.

Man lässt bei Zimmertemperatur den Äther sich verflüchtigen und entfernt die mitextrahirte Essigsäure durch Stehenlassen des Präparates im Vacuum über Ätzkalk.

Die Isocantharidinsäure krystallisirt in farblosen Kryställchen aus, die in warzenförmige Büschel vereint sind. Der Schmelzpunkt liegt ziemlich unscharf bei 155—160°, wobei Wasserabspaltung und Rückverwandlung in Isocantharidin stattfindet, wie dies auch Anderlini und Ghiro constatirt haben. Der beim Erkalten krystallinisch erstarrte Inhalt des Capillarröhrchens wird bei erneutem Anwärmen bei 75° wieder flüssig.

Diese Anhydrisirung erfolgt aber auch schon bei längerem Erhitzen der Isocantharidinsäure auf 95—100°, und ist es mir daher nicht möglich gewesen, den Angaben folgend, welche Anderlini und Ghiro über die Substanz machen, durch Trocknen das Krystallwasser des Körpers $C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$ zu entfernen.

Die Säure verlor vielmehr im Wasserbadtrockenkasten constant an Gewicht, wobei der Schmelzpunkt successive bis auf 74° sank und blieb auch nach der vollständigen Anhydrisirung nicht beständig: Das entstandene Isocantharidin ist schon bei 100° reichlich flüchtig und konnte in geeigneter Weise als in feinen Nadeln anschiessendes Sublimat erhalten werden.

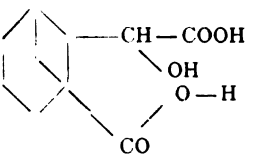
Digitized by Google

Moleculargewichtsbestimmung der Isocantharidinsäure.

Dieselbe wurde nach dem Gefrierpunktsverfahren im Eykman'schen Apparate vorgenommen. Als Lösungsmittel diente Phenol, Constante 76.

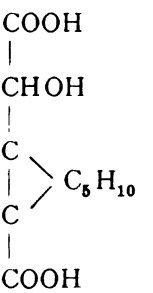
Substanz	Phenol	Depression	Moleculargewicht	
			Gefunden	Berechnet
0·1467 *g*	12·307 *g*	0°475 C.	203	232

Die Isocantharidinsäure muss ihrer Bildungsweise nach als Hydrat der Cantharsäure



aufgefasst werden.

Daraus folgt, dass sie eine substituirte Glutarsäure darstellt:



und daher trotz der Leichtigkeit, mit der sie in Isocantharidin übergeht, gegen Soda-Anhydrid beständig sein muss.

Oddo und Manuelli[1] haben nämlich gefunden, dass 1·4 Dicarbonsäuren in schwach alkalischer Lösung durch Essigsäure in die meist unlöslichen Anhydride verwandelt werden, welche Reaction in der Glutarsäurereihe ausbleibt.

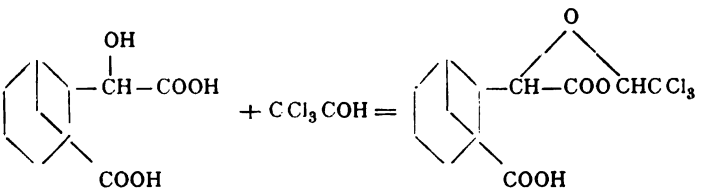
[1] Atti della R. Ac. dei Lincei [5] V, 2, 264; cf. G. Blanc, Bull. soc. chim. 19, 287. — Die Bemerkungen von Auwers, B. 31, 2113, beziehen sich nur auf alkylsubstituirte Glutarsäuren.

Digitized by Google

Isocantharidinsäure wurde in wenig überschüssiger Sodalösung mit Essigsäureanhydrid versetzt. Die Lösung blieb klar und gab auch an Äther kein Isocantharidin ab.

In saurer Lösung findet hingegen rasch Anhydridbildung statt: Nach Zusatz von Essigsäureanhydrid zu einer Eisessiglösung der Säure war die Reaction bei Zimmertemperatur nach wenigen Stunden beendet. Das gebildete Isocantharidin krystallisirte sofort aus, nachdem mittelst Methylalkohol die Hauptmenge des Lösungsmittels als Essigäther entfernt und der Rückstand über Kalk im Vacuum eingedunstet worden war. Ein Acetylproduct konnte nicht isolirt werden.

Auch der Versuch, die Säure mittelst wasserfreien Chlorals zu einem Chloralid zu condensiren:



um so die Substanz als α-Oxysäure zu charakterisiren (Methode von Wallach[1]), scheiterte an der geringen Beständigkeit der Dicarbonsäure; das Chloral wirkte bei 100°, wie bei Zimmertemperatur bloss wasserentziehend.

Die Definition der Isocantharidinsäure als Cantharsäurehydrat lässt die Verwandelbarkeit derselben in letztere möglich erscheinen.

Die Umwandlung erfolgt auch thatsächlich leicht und mit quantitativer Ausbeute.

Rückverwandlung von Isocantharidin in Cantharsäure.

Das Hydrat der Cantharsäure zeigt eine verhältnissmässig grosse Beständigkeit.

Während die Cantharidinsäure so labil ist, dass sie aus ihren wässerigen Lösungen nicht isolirt werden kann, sich

---

[1] Ann. 193, 1; vergl. auch Robert Schiff, B. 31, 1305.

Digitized by Google

vielmehr beim Erhitzen ihrer Solutionen rasch unter Verwandlung in Cantharidin anhydrisirt, kann die Isocantharidinsäure längere Zeit ohne wesentliche Veränderung mit Wasser gekocht werden.

Setzt man jedoch dieses Erhitzen 30 Stunden hindurch fort, so tritt vollständige Lactonisirung ein und beim Eindampfen der Lösung erhält man direct völlig reine Cantharsäure vom Schmelzunkte 270—273°, die völlig frei ist von zweibasischer Säure.

0·175 *g* Substanz verbrauchten 8·8 cm^3 zehntelnormaler KOH.

In 100 Theilen:

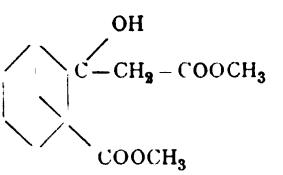
	Berechnet	Gefunden
KOH	28·6	28·2

Dieses Verhalten der Isocantharidinsäure bildet den Grund, wesshalb man beim Kochen des Isocantharidins nicht darauf rechnen kann, ein reines Präparat der Dicarbonsäure zu erzielen, denn noch ehe alles Isocantharidin aufgespalten ist, hat sich schon ein Theil der Substanz weiter in Cantharsäure umgewandelt, und eine quantitative Trennung dieser drei Körper erscheint kaum durchführbar.

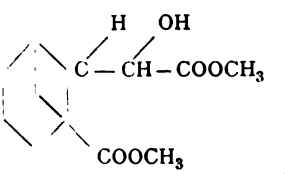
Rascher als durch Kochen mit Wasser kann die Isomerisation durch Digeriren mit verdünnten Mineralsäuren erzielt werden; in wenigen Minuten ist alsdann die Lactonisirung beendet.

Anderlini und Ghiro haben kurz einen Dimethylester des Isocantharidins beschrieben, welcher in Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen u. s. w. vollkommene Übereinstimmung zeigt mit dem Dimethylcantharidin.

Es wird sehr interessant sein, diese beiden isomeren Ester



und



zu vergleichen; vorläufig habe ich aber leider das Dimethylisocantharidin nur als Öl erhalten.

Digitized by Google

Fassen wir die Ergebnisse der vorliegenden Studie zusammen, so gelangen wir zu den folgenden Resultaten:

»Nach dem Verfahren von Anderlini und Ghiro lässt sich das Cantharidin mit sehr guter Ausbeute, in kurzer Zeit und bei Zimmertemperatur in Cantharsäure überführen.

Die Cantharsäure hat das Moleculargewicht der Formel $C_{10}H_{12}O_4$ und ist daher ein wahres Isomeres des Cantharidins.

Sie ist eine einbasische γ-Lactonsäure, welche von nicht überschüssigem Kali nur schwer (zu etwa 5%) aufgesprengt wird.

Der Brückensauerstoff des Lactonringes greift in ein secundäres Kohlenstoffatom ein, in Folge dessen die Cantharsäure leicht (zu einer syrupösen Säure) oxydirt werden kann, im Gegensatze zum Cantharidin.

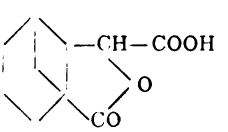
Die Bildungsweise der Substanz durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf ihr Isomeres, sowie ihr Verhalten gegen Bromlösungen lassen sie als vollkommen gesättigt erscheinen.

Das nach Anderlini und Ghiro aus Cantharsäure mittelst Acetylchlorid erhältliche Isocantharidin ist das Anhydrid einer Dicarbonsäure, welche die Hydratform der Cantharsäure repräsentirt.

Durch kurzes Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren oder durch 30stündiges Kochen mit Wasser wird das Isocantharidin wieder vollständig in Cantharsäure rückverwandelt.

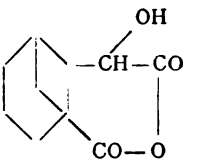
Die Isocantharidinsäure qualificirt sich dem Reagens von Oddo und Manuelli gegenüber als 1·5 Dicarbonsäure; sie wird hingegen schon durch Erwärmen auf 95—100°, sowie durch Essigsäure bei Zimmertemperatur anhydrisirt. Das entstehende Isocantharidin lässt sich unzersetzt bei 100° sublimiren«.

Auf Grund dieser Beobachtungen glaube ich mich berechtigt, für die Cantharsäure, das Isocantharidin und die Isocantharidinsäure die Formeln:

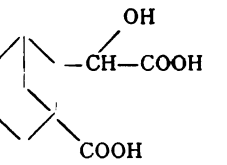


Cantharsäure,

Digitized by Google



Isocantharidin,



Isocantharidinsäure

aufzustellen.

Eine nächste Untersuchung wird sich vor Allem mit den Estern und Amidoderivaten dieser drei Substanzen und des Cantharidins zu beschäftigen haben.

Digitized by Google

Über Brasilin und Hämatoxylin

(IV. Abhandlung)

von

J. Herzig.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Wien.

Das Studium des Hämatoxylins und Brasilins, welches ich vor einigen Jahren begonnen habe,[1] hat sich, wie vorauszusehen war, sehr schwierig gestaltet, und zwar hauptsächlich deshalb, weil die meisten Reactionsproducte amorph sind oder nur unter ganz besonderen Verhältnissen krystallisiren. Trotzdem habe ich einzelne für die Constitution dieser Körper sehr wichtige Thatsachen in neuerer Zeit sicher und bestimmt feststellen können. Nachdem nun anderseits seit meiner letzten Publication über diesen Gegenstand einige Zeit verstrichen ist, will ich behufs Wahrung des Arbeitsgebietes eine Reihe ganz oder zum Theil abgeschlossener Versuche hier mittheilen.

Durch Beobachtungen früherer Forscher[2] war nachgewiesen worden, dass Brasilin bei der trockenen Destillation und in der Kalischmelze nur Resorcin liefert, während im Hämatoxylin die Resorcin- und Pyrogallolgruppe constatirt werden konnte. Bei der Wiederholung der Kalischmelze des Brasilins war ich daher ganz erstaunt, neben einem Resorcinderivat auch ganz klar und unzweideutig die Anwesenheit von Protocatechusäure unter den Zersetzungsproducten feststellen zu können. Ich habe diese

---

[1] Monatshefte für Chemie, XIV, 76; XV, 139; XVI, 906.

[2] Liebermann und Burg, Berl. Ber., IX, 1885; Wiedemann, Berl. Ber., XVII, 195.

Digitized by Google

Beobachtung auf Rechnung einer Verunreinigung gesetzt und seither den Versuch zweimal mit einem durch das Acetylproduct gereinigten Brasilin wiederholt. In beiden Versuchen konnte ich aber die Protocatechusäure in Substanz darstellen, ihren Schmelzpunkt beobachten und sie durch die charakteristische Eisenreaction identificiren. Da ausserdem, wie später gezeigt werden wird, auch im Brasileïn der Rest der Protocatechusäure mittelst der Kalischmelze sich nachweisen lässt, so müssen doch die früheren Beobachter die Bildung der Protocatechusäure, respective des Brenzcatechins übersehen haben.

Wir haben also im Brasilin den Rest der β-Resorcylsäure neben dem der Protocatechusäure anzunehmen, während im Hämatoxylin wahrscheinlich die Gruppe der β-Resorcylsäure neben der einer Pyrogallolcarbonsäure vorhanden sein werden.

Die Kalischmelze betreffend möchte ich nur erwähnen, dass ich das Brasilin in die geschmolzene Masse eingetragen habe, wobei momentan die Reaction vor sich geht. Nach fünf Minuten lässt man erkalten, säuert an und schüttelt mit Äther aus. Der ätherische Extract in Wasser aufgenommen liefert einen Niederschlag mit Bleizucker, der mit Schwefelwasserstoff zersetzt die Protocatechusäure liefert, während das Filtrat das Resorcinderivat enthält.

Ein weiterer Versuch sollte dazu dienen, den Nachweis zu erbringen, dass die Färbung einer alkalischen Brasilinlösung nicht vom Brasilin, sondern vom gebildeten Brasileïn herrührt. Es ist dies gewiss eine plausible Annahme, und man findet sie allenthalben in der Literatur angedeutet, aber ein sicherer und schlagender Beweis dafür ist bislang nicht erbracht worden. In der That ist es auch bei der grössten Vorsicht in der Ausschliessung der Luft nicht gut möglich, eine farblose Lösung des Brasilins in Alkalien zu bewerkstelligen. Der Beweis lässt sich aber in entgegengesetzter Richtung führen, indem man aus einer farblosen, durch Reductionsmittel hergestellten alkalischen Lösung nach dem Ansäuern Brasilin darstellt. Als Reductionsmittel eignet sich hier am besten Hydroxylamin. Eine alkalische Brasilinlösung wurde durch Zusatz von Hydroxylaminchlorhydrat vollkommen entfärbt und in diesem Zustand

Digitized by Google

in eine verdünnte Salzsäure hineinfliessen gelassen. Die saure Flüssigkeit wurde mit Äther ausgeschüttelt und der Äther abdestillirt. Er hinterliess einen Körper, der alle Eigenschaften und den Habitus des Brasilins zeigte. Derselbe wurde übrigens auch acetylirt und lieferte das bei 146—147° schmelzende Acetylbrasilin.

So selbstverständlich und einfach das Resultat dieses Versuches war, so wichtig war es für mich in einer anderen Richtung. Die Alkyläther des Brasilins und Hämatoxylins haben durch die Überführung in die Dehydroalkyläther[1] grosse Bedeutung für die Constitution dieser Körper gewonnen. Nachdem es sich bei der Darstellung der Äther um ein Kochen der alkalischen Flüssigkeit während 8—10 Stunden handelt, konnte ich mich des Zweifels nicht entschlagen, dass die Äther überhaupt keine Derivate des Brasilins mehr sind, sondern des Brasileïns oder eines noch weiteren Zersetzungsproductes. Dieser Zweifel war um so schwerwiegender, als es nicht möglich ist, aus den Äthern durch Jodwasserstoffsäure Brasilin zu regeneriren, weil Brasilin, wie schon Wiedemann[2] beobachtete, mit Jodwasserstoff einen schlecht zu charakterisirenden, amorphen Körper, das Brasinol, liefert. Dazu kommt noch, dass es mir bisher nicht gelingen wollte, im Acetylbrasilin oder Acetylhämatoxylin die vier Wasserstoffe in derselben Weise wegzuoxydiren, wie bei deren Acetylalkylderivaten.

Oxydirt man beispielsweise Acetylbrasilin in Eisessig mit der Häfte seines Gewichtes an Chromsäure, so erhält man wesentlich die unzersetzte Substanz wieder. Fügt man mehr Chromsäure hinzu (1—1·5 des Gewichtes), so erhält man noch immer das unzersetzte Acetylbrasilin wieder, daneben aber hauptsächlich einen in Wasser löslichen Körper, der die Reactionen der β-Resorcylsäure liefert.

Alle diese Gründe haben mich bewogen, die Alkyläther des Brasileïns darzustellen und zu studiren, zumal man ja auch hoffen konnte, dadurch einige Aufklärung über das Verhältniss des Brasileïns zum Brasilin zu erhalten.

[1] Monatshefte für Chemie.

[2] L. c.

Digitized by Google

Was nun das Brasileïn betrifft, so gibt es zu dessen Darstellung eine Reihe von Methoden, und man hat auch dementsprechend in einem früheren Stadium der Forschung verschiedene Brasileïne unterscheiden wollen. Schall und Dralle[1] haben dann sämmtliche Brasileïne als identisch erkannt, und ich konnte daher für meine Zwecke mich der bequemsten Methode zur Darstellung des Brasileïns bedienen. Es ist dies nach meinen Erfahrungen die von Liebermann und Burg[1] beschriebene und ich habe ihren Vorschriften nichts hinzuzufügen.

Die Methylirung geschah auf gewöhnliche Weise mittelst Kali und Jodmethyl am Rückflusskühler. Das Resultat dieser Operation war ein in Alkalien unlöslicher syrupöser Körper, der in allen Solventien leicht löslich ist und nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dieses Reactionsproduct liess sich aber trotz der Unlöslichkeit in Alkalien doch noch weiter acetyliren, und dieses Alkylacetylderivat erwies sich insofern als brauchbar, als es einen festen Körper darstellt, der aus Essigsäure mit Wasser fractionirt gefällt und so gereinigt werden kann. In diesem Zustande stellt er einen festen, wenn auch nicht krystallisirten Körper dar, der sich an der Pumpe ganz gut absaugen und waschen lässt. Die Eigenschaften des Methyl-, sowie Acetylmethylderivates des Brasileïns unterscheiden sich also wesentlich von denen der seinerzeit beschriebenen Brasilinderivate. Zwei Fractionen wurden untersucht und ergaben sowohl im Schmelzpunkt, als auch bei der Analyse vollkommene Übereinstimmung.

Der Schmelzpunkt beider Fractionen lag bei 150—155°.

I. 0·2752 *g*, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·5193 *g* Jodsilber (Fraction I).

II. 0·3050 *g*, bei 100° getrocknet, gaben nach Zeisel 0·5690 *g* Jodsilber (Fraction II).

III. 0·3750 *g*, bei 100° getrocknet, neutralisirten nach Wenzel 9·22 cm^3 zehntelnormale KOH (Fraction II).

[1] L. c.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_8O(OCH_3)_3OC_2H_3O$
	I.	II.	III.	
CH_3O	24·79	24·53	—	25·27
C_2H_3O	—	—	10·55	11·68

Eine bessere Übereinstimmung der theoretischen und gefundenen Werthe war wohl in diesem Falle nicht zu erwarten, und so können wir wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit daraus schliessen, dass im Brasileïn noch alle Hydroxylgruppen des Brasilins erhalten sind. Darnach könnte daher das Brasileïn kein Chinon des Brasilins sein. Allerdings kann man auch hier durch Behandeln mit Jodwasserstoff nicht zum Brasileïn zurückgelangen, weil letzteres mit Säuren die von Hummel und Perkin[1] studirten Isobrasileïnderivate liefert. Allein man darf anderseits nicht übersehen, dass durch die Acetylbestimmung gleichzeitig eine Bestimmung der Moleculargrösse gegeben ist. Ausserdem zeigen sowohl der Methyläther, als auch der Acetylmethyläther die für die Derivate des Brasileïns charakteristische grüne Fluorescenz. Schliesslich muss berücksichtigt werden, dass noch eine ganze Reihe anderer Momente es sehr unwahrscheinlich machen, dass das Brasileïn das Chinon des Brasilins ist.

Das Verhalten der unter normalen Verhältnissen nicht alkylirbaren Hydroxylgruppe zeigt aber ausserdem, dass im Brasileïn von den Hydrowasserstoffen des Brasilins mindestens zwei noch erhalten sein müssen. Es ergibt sich daraus die Möglichkeit, durch Oxydation die Dehydroderivate zu erhalten, und diese dürften gewissen Agentien gegenüber sich als resistenter erweisen als die Dehydroäther des Brasilins.

Wäre Brasileïn das Chinon des Brasilins, so müsste es beim Acetyliren Acetylbrasilin liefern. Schall und Dralle[2] haben nun ein Acetylderivat des Brasileïns mit Anhydrid und

[1] Berl. Ber., XV, 2343.

[2] Berl. Ber., XXIII, 1434.

Digitized by Google

Zinkchlorid dargestellt, welches entschieden nach ihren Angaben mit Acetylbrasilin nicht identisch sein konnte, und doch vermuthen die Autoren, dass es vielleicht ein Brasilinderivat ist. Ich habe nun diese Darstellung wiederholt und kann nur sagen, dass es sicher kein Brasilinderivat darstellt. Es zeigt in Lösung die grüne Fluorescenz der Brasileïnderivate, liefert beim Verseifen kein Brasilin, und es lässt sich daraus auch durch weiteres Acetyliren niemals Acetylbrasilin erhalten. Den Schmelzpunkt fand ich bei 205—207°, während ihn Schall und Dralle bei 203—207° angeben. Ich möchte nur noch bemerken, dass dieses Derivat auch beim Acetyliren mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat entsteht, ja das Hinzufügen von Zinkstaub ändert nichts an dem Resultate.

Die bereits erwähnten und weiter zu besprechenden Gründe sprechen also gegen die Chinonnatur des Brasileïns. Hier muss aber daran erinnert werden, dass Schall und Dralle[1] im zugeschmolzenen Rohre bei 130° einen Körper erhalten haben, welcher der Zusammensetzung nach ein Dioxim des Brasileïns wäre. Die Beweiskraft dieser Verbindung ist aus verschiedenen Gründen nicht sehr hoch anzuschlagen. Es ist fürs Erste durch die Zusammensetzung die Constitution dieser Substanz als Dioxim noch lange nicht erwiesen. Gegen diese Constitution spricht aber hauptsächlich die leicht controlirbare Thatsache, dass Brasileïn schon bei gewöhnlicher Temperatur in alkalischer Lösung durch Hydroxylamin vollkommen reducirt wird.

Die Reduction des Brasileïns betreffend, kann man in der Literatur sehr widersprechende und differente Angaben finden. Nach meinen Erfahrungen lässt sich das Brasileïn sowohl in saurer, als alkalischer Lösung leicht reduciren, aber das Reductionsproduct war in jedem der untersuchten Fälle vom Brasilin verschieden. Die in Anwendung gebrachten Mittel waren Zink und Essigsäure, schweflige Säure, Zinkstaub in alkalischer

[1] Berl. Ber., XXIII, 1436.

Digitized by Google

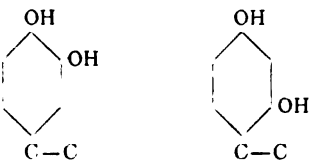
Lösung und endlich Hydroxylamin in alkalischer Lösung. Immer erhält man einen Körper, der sich aus der sauren oder angesäuerten Lösung mit Äther nicht, wohl aber mit Amylalkohol ausschütteln lässt. Diese Substanz ist in Wasser löslich, lässt sich aber aus dieser Lösung in Substanz nicht darstellen, weil sie sich beim Ausscheiden sofort wieder oxydirt. Ob dieses Reoxydationsproduct mit Brasileïn identisch ist, scheint mir nach vorläufigen Versuchen sehr fraglich, obwohl der äussere Habitus dafür sprechen könnte. Die Frage nach der Natur des Reductions- und Reoxydationsproductes gedenke ich weiter zu verfolgen. In dem jetzigen Stadium unserer Kenntniss ist sie aber für die Constitution des Brasilins nicht von wesentlichem Belang. Es genügt vollkommen die Thatsache, dass das Reactionsproduct kein Brasilin ist.

Wir haben also eine ganze Reihe von Thatsachen kennen gelernt, die dagegen sprechen, dass das Brasileïn ein Chinon des Brasilins ist. Es ist vielleicht nicht unmöglich, dass der Vorgang bei der Brasileïnbildung in einer Schliessung der im Brasilin vorhandenen offenen Seitenkette besteht. Dafür scheint der Umstand zu sprechen, dass das Brasileïn gegen viele Agentien sich resistenter erweist als das Brasilin. Während wir, wie oben erwähnt, schon beim Eintragen des Brasilins in das geschmolzene Ätzkali die Zersetzung desselben in Protocatechusäure und Resorcin constatiren können, ist dies beim Brasileïn nicht der Fall. Hier erhält man in den ersten Stadien der Schmelze einen mit Bleizucker fällbaren, in Wasser löslichen, syrupösen Körper, der eine bräunlichviolette Reaction mit Eisenchlorid liefert. Erst nach weiterem einstündigen Schmelzen konnte ich aus dem Bleiniederschlag einen Körper darstellen, der krystallinisch war und die reine Farbenreaction der Protocatechusäure lieferte. Derartige Unterschiede liessen sich noch in grosser Anzahl anführen, doch genügen sie immerhin noch nicht, um schon heute einen sicheren Schluss ziehen zu können.

Sieht man von den vielen noch in der Schwebe befindlichen Fragen ab, so sind im Brasilin sicher und bestimmt die beiden

Digitized by Google

Reste der Protocatechu- und der β-Resorcylsäure nachgewiesen.



Das Verhalten der Alkylderivate des Brasilins macht es wahrscheinlich, dass im Brasilin keine freie Carboxylgruppe vorhanden ist.

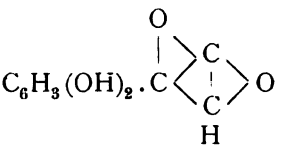
Da nun ausser diesen beiden Resten kein anderes hydroxylhaltiges Product bei der Zersetzung des Brasilins je beobachtet wurde, so kann man wohl mit einiger Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die vier Hydroxylgruppen des Brasilins denen der beiden Reste entsprechen. Wir hätten daher in diesen beiden Gruppen den Atomencomplex $C_{14}H_{10}O_4$ des Brasilins repräsentirt. Als weitere Consequenz dieser, wenn auch wahrscheinlichen, so doch nicht bewiesenen Annahme erscheint die Thatsache, dass einer dieser Reste im Brasilin mindestens dihydrirt sein muss, da wir sonst keine Erklärung für den alkoholischen Charakter der einen Hydroxylgruppe besässen.

Es erscheint jetzt auch nicht unmöglich, dass das Brasilin überhaupt nur dihydrirt ist. Ich habe seinerzeit nachgewiesen, dass man in den Alkyläthern des Brasilins und Hämatoxylins vier Wasserstoffe wegoxydiren kann, ohne dass sich die Functionen der vier Sauerstoffatome ändern. Da nun nach meinen jetzigen Versuchen auch im Brasileïn die vier Sauerstoffatome dieselben Functionen besitzen wie im Brasilin, so kann ganz gut die Bildung der Dehydroäther durch die der Brasileïnäther hindurchgehen. Allerdings ist es ja auch möglich, dass bei der Bildung des Brasileïns sich zwei hydrirte Wasserstoffatome abspalten.

Jedenfalls hätten wir demnach mindestens den Atomcomplex $C_{14}H_{12}O_4$ im Brasilin aufgeklärt, so dass dann nur die Gruppe C_2H_3O der Aufhellung bedarf. Dieses Raisonement, welches zum Theil auf nicht ganz bewiesenen Thatsachen fusst, gewinnt an Wahrscheinlichkeit, wenn man bedenkt, dass Schall

Digitized by Google

und Dralle[1] bei der Oxydation des Brasilins einen Körper $C_9H_6O_4$ erhalten haben, der als Derivat der β-Resorcylsäure erkannt wurde und daher einen ähnlichen, noch nicht aufgeklärten Rest $—C.C_2HO_2$ besitzen müsste. Das erneuerte Studium dieses Oxydationsproductes, dem die Autoren vermuthungsweise folgende sehr unwahrscheinliche Constitutionsformel zuertheilten,



hätte daher ein grosses Interesse. Leider ist die Ausbeute nach Schall und Dralle sehr schlecht, und ich für meinen Theil habe bei zwei Versuchen offenbar das richtige Studium der Oxydation bis jetzt noch nicht treffen können. Die Aufklärung dieses Restes wäre jedenfalls ein grosser Fortschritt, und ich werde daher meine Studien in dieser Richtung weiter fortsetzen, zumal man dann auch über die Art der Bindung der drei Gruppen untereinander sich ein klares Bild wird machen können.

[1] Berl. Ber., XXV, 18.

Digitized by Google

Digitized by Google

Über neue organische Metallverbindungen.

Ein Beitrag zur Kenntniss der Metalliake

(I. Mittheilung)

von

Dr. **Fritz Blau.**

Aus dem Laboratorium für analytische Chemie an der k. k. technischen Hochschule in Wien.

Die vorliegende Untersuchung wurde ursprünglich unternommen, um die Natur der Reaction, die beim Zusammentreffen von αα-Dipyridyl mit Ferrosalzen eintritt und sich durch eine äusserst intensive rothe Färbung verräth, aufzuklären, hat sich aber weit über dieses Ziel hinaus ausgedehnt.

In einer älteren Abhandlung[1] habe ich die Gewinnung und Eigenschaften des αα-Dipyridyl bechrieben und daselbst einige Angaben über das Verhalten dieser Base zu Ferrosalzen gemacht, aus welchen schon hervorgeht, dass in der rothen Lösung eine Dipyridyl und Eisen enthaltende Verbindung vorhanden ist, welcher eigene, von den des Dipyridyls und der Eisensalze verschiedene Reactionen zukommen.

Die Resultate der vorliegenden Untersuchung lassen sich in folgenden Sätzen kurz zusammenfassen:

1. Beim Zusammentreffen von Dipyridyl[2] mit Ferrosalzen und einem geeigneten Lösungsmittel entstehen intensiv rothe Verbindungen, welche nach der Formel $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_2$ zusammengesetzt sind, wobei mit R diejenigen einwerthigen

---

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 372.

[2] Wo ein Irrthum hiedurch nicht veranlasst werden kann, werde ich weiterhin das »αα« weglassen.

Digitized by Google

Säurereste bezeichnet werden, welche in Form des Ferrosalzes in Anwendung kamen.

Ich nenne die neuen Substanzen Tridipyridylferrosalze; dieselben sind durch eigene, äusserst charakteristische Reactionen gekennzeichnet, aus welchen hervorgeht, dass sie als ionisirbare Salze des zweiwerthigen Radicals $(C_{10}H_8N_2)_3Fe=$ zu betrachten sind; die beiden Säurereste sind unbeschränkt austauschbar.

Diese Verbindungen haben den Charakter von Farbstoffen und färben ungebeizte Seide und Wolle rosenroth.

2. Die Tridipyridylferroverbindungen sind durch grosse Stabilität ausgezeichnet; sie werden durch Schwefelalkali nicht sofort angegriffen und nicht vollständig zerstört; starke Alkalien machen die Base frei, die sich (aber erst bei sehr langem Stehen mit Überschuss von Alkali oder beim Kochen mit demselben) langsam zersetzt.

Die freie Base lässt sich nicht gut analysenrein herstellen, da sie energisch Kohlensäure anzieht; sie ist intensiv roth wie die Salze, löslich in Wasser und Alkohol, und wird durch Äther aus der Lösung gefällt.

Sie bildet sich auch aus Eisenhydroxydul und Dipyridyl.

Verdünnte Säuren greifen die Salze in der Kälte nur äusserst langsam an, und die Zersetzung bleibt begrenzt. In der Hitze wirken sie weit rascher und vollständiger. Umgekehrt bilden sich die Tridipyridylferrosalze auch in saurer Lösung aus Ferrosalz und Dipyridylsalz, wobei freie Mineralsäure entsteht.

3. Durch sehr kräftige Oxydationsmittel, wie Permanganat, Salpetersäure, Chlorwasser, nicht aber durch schwächere, wie Chromsäure, Bromwasser, werden die Tridipyridylferrosalze in neutraler oder saurer Lösung ohne Zerfall oxydirt zu einer neuen Classe von Körpern, die ich als Tridipyridyl-ψ-Ferrisalze bezeichnen will (ψ, weil sie durch Zusammentreten von Dipyridyl und Eisenoxydsalzen nicht erhältlich sind).

Diese Verbindungen sind in Wasser mit blauer Farbe löslich, geben mit Platinchlorwasserstoff etc. wohlcharakterisirte Niederschläge und sind ausgezeichnet durch eine ganz hervorragende Reducirbarkeit, indem sie durch die schwächsten

Digitized by Google

Reductionsmittel, wie verdünnte Bromwasserstoffsäure, metallisches Quecksilber und Silber, sowie auch durch Belichtung zu den Tridipyridylferrosalzen reducirt werden.

Sie sind nach der Formel $(C_{10}H_8N_2)_3Fe'''R_3$ zusammengesetzt; alle drei Säurereste sind austauschbar.

4. Beide neuen Verbindungsreihen sind Metalliake, welche als substituirte Hexamminverbindungen (Luteosalze) aufzufassen sind, da sämmtliche Säurereste Ionencharakter zeigen.

Die Forderung der structurchemischen Theorie der Metalliake, dass sämmtliche austauschbare Säurereste nicht direct an das Metall, sondern an Aminstickstoff gebunden sein müssen, kann aber nur dann erfüllt werden, wenn man bei der Oxydation, beziehungsweise Reduction, Umlagerung des ganzen Moleküls in dem Sinne annimmt, dass bei der Oxydation eine Bindung zwischen zwei Stickstoffatomen gelöst und eine neue, zwischen dem abgetrennten Stickstoff und dem Eisen hergestellt wird, während für die Reduction das Umgekehrte gilt. Bei dem glatten und reversiblen, in verdünnter wässeriger Lösung sich abspielenden Vorgang ist eine derartige Umlagerung sehr unwahrscheinlich, so dass die structurchemische Theorie die neuen Verbindungen nur sehr gezwungen erklären kann, während die A. Werner'sche Theorie dies ohne irgend welche Schwierigkeiten vermag.

5. Eine ganze Reihe von mir untersuchter Basen, wie Anilin, Toluidin, die Naphtylamine, die Phenylendiamine, Benzidin u. s. f., geben keine irgend stabilen Verbindungen mit Ferrosalzen, ebensowenig die drei bekannten Isomeren des $\alpha\alpha$-Dipyridyl, das $\alpha\beta$-, $\beta\beta$- und $\gamma\gamma$-Dipyridyl.

Hingegen liefert das Reductionsproduct des $\alpha\alpha$-Dipyridyl ebenfalls eine (violett gefärbte) Ferroverbindung, während das $\alpha\beta$-Dipiperidyl inert ist.

Auch ein complicirtes, bei der Gewinnung des $\alpha\alpha$-Dipyridyl entstehendes Nebenproduct gibt gefärbte Ferroverbindungen.

Endlich liefert das bisher unbekannte, von mir synthetisch aus *o*-Phenylendiamin durch die Glycerinsynthese gewonnene α-Phenantrolin, im Gegensatze zu seinen Isomeren, dem Phenantrolin schlechtweg und dem Pseudophenantrolin, die keine Eisenverbindungen zu bilden befähigt sind, rothe Ferrosalze,

Digitized by Google

die die denkbar vollkommensten Analoga der Tridipyridylferrosalze, wie diese Farbstoffe und durch Oxydation in blau gefärbte Triphenantrolin-ψ-Ferriverbindungen überführbar sind. Auch Äthylendiamin verbindet sich mit Ferrosalzen; die Verbindungen sind ungefärbt.

Es scheinen demnach unter den Diaminen die Orthoverbindungen eine Ausnahmestellung einzunehmen, was auch vom theoretischen Standpunkt wohlbegründet ist und sich sowohl nach der structurchemischen, als auch nach der A. Werner'schen Theorie, aus allerdings verschiedenen Gründen, ableiten lässt.

6. Dipyridyl, wie Phenantrolin geben nicht bloss Verbindungen mit Eisensalzen, sondern auch mit Zink-, Cadmium-, Kobalto-, Nickel-, Kupfer- und Chromisalzen, nicht aber mit Mangan-, Blei-, Aluminiumsalzen. Die zwei ersten Reihen sind farblos, die Kobalt- und Nickelsalze, von denen, ausser den Ferrobasen analog gebauten, auch andere, weniger als 3 Moleküle Base enthaltende, existiren, sind gefärbt.

Die Kupferverbindungen, welche auf 1 Molekül Kupfer 1 Molekül Diamin enthalten, sind äusserst stabile, durch Säuren unzersetzbare und selbst in sehr saurer Lösung entstehende Körper; neben diesen gibt es noch aminreichere, die wahrscheinlich 2 Moleküle Base auf 1 Molekül Kupfer enthalten.

Tridipyridylferrosalze.

αα-Dipyridyl ist in Wasser schwer löslich (ein Theil braucht ungefähr 200 Theile Wasser), löst sich aber in einer Ferrosulfatlösung äusserst leicht mit rother Farbe auf, bis auf 1 Molekül Ferrosulfat 3 Moleküle Dipyridyl gelöst sind. Überschuss an Ferrosulfat verräth sich durch die ihm zukommenden Reactionen, Überschuss an Dipyridyl kann leicht und vollständig durch Äther entfernt werden.

Am besten wägt man die Materialien im Verhältniss von 1 Molekül zu 3 Molekülen genau ab, fügt Wasser hinzu und schüttelt; oder man trägt das in wenig Alkohol gelöste Dipyridyl in die Eisenlösung ein.

Die so hergestellte Lösung ist intensiv roth gefärbt, in einiger Concentration undurchsichtig, in sehr grosser

Digitized by Google

Verdünnung rosenfarbig, kann ohne Zersetzung längere Zeit gekocht werden und hinterlässt beim Eindunsten das Tridipyridylferrosulfat als dunkelrothe, äusserst lösliche, aber nicht zerfliessliche Salzmasse.

Aus concentrirter Lösung kann das Sulfat durch Eintragen von festem Ammonsulfat theilweise ausgesalzen werden. Da es in Folge seiner grossen Löslichkeit nicht ohne grosse Verluste umkrystallisirt werden kann, wurde es nicht analysirt; es diente mir hauptsächlich als Ausgangsmaterial für andere Salze.

Diese lassen sich durch Umsetzung mit den betreffenden Säuren oder deren Alkalisalzen aus der Sulfatlösung leicht und vortheilhafter gewinnen als direct aus Dipyridyl und den entsprechenden Ferrosalzen, die meist etwas schwierig zu behandeln sind; doch habe ich unter anderem das Chlorür und Bromür auch auf directem Wege dargestellt.

Alle löslichen Tridipyridylferrosalze sind Farbstoffe, welche ungebeizte Seide und Wolle schön rosenroth färben. Besonders dunkle Nüancen werden nicht erhalten, auch ist die Färbung nicht sehr waschecht, hingegen völlig unempfindlich gegen Belichtung.

Dass diese neuen Farbstoffe eine ganz und gar isolirte Stellung einnehmen, braucht nicht erst hervorgehoben zu werden.

Von den Tridipyridylferrosalzen sind das Sulfat und Nitrat am leichtesten löslich; Chlorür, Bromür und Jodür sind weit weniger, aber immer noch leicht löslich, werden aber durch Überschuss eines Alkalisalzes mit gleicher Säure ausserordentlich leicht ausgesalzen.

Die übrigen Salze sind durchgehends sehr schwer oder unlöslich.

Alle sind roth gefärbt, die meisten erweisen sich bei mikroskopischer Prüfung als schön krystallisirt, mit theilweise sehr charakteristischen Formen.

Die beliebige Austauschbarkeit beider Säurereste geht aus der Art der Darstellung der verschiedenen Salze durch Fällung sicher hervor; von der Verwendung physikalischer Methoden konnte daher Abstand genommen werden.

Ich gehe zunächst zur Beschreibung der analysirten Verbindungen über und lasse die der nicht analysirten folgen.

Digitized by Google

Tridipyridylferrobromür wurde durch Fällung einer etwa dreiprocentigen Sulfatlösung mit dem gleichen Volum concentrirter Bromkaliumlösung in Form von dunkelrothen, glänzenden, sechsseitigen Tafeln erhalten, die, in reinem Wasser ziemlich leicht löslich, durch Bromkalium nahezu vollständig ausgesalzen werden.

Das Salz wurde durch Verdunsten einer wässerigen Lösung im Vacuum umkrystallisirt. Ein ganz gleiches Präparat wurde aus Eisenbromür und Dipyridyl erhalten.

Das Salz enthält 6 Moleküle Krystallwasser, die im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweichen.

I. 0·3550 *g* gaben 0·0477 *g* Wasser ab.
II. 0·2788 *g* gaben 0·0374 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeBr_2+6H_2O$
	I.	II.	
H_2O	13·44	13·42	13·64

Die getrocknete Verbindung gab folgende Zahlen:

I. 0·3073 *g* gaben 0·1704 *g* Bromsilber.
II. 0·2382 *g* gaben 0·0277 *g* Eisenoxyd.
III. 0·2163 *g* gaben 0·4143 *g* Kohlendioxyd, 0·0694 *g* Wasser und 0·0254 *g* Eisenoxyd.
IV. 0·1997 *g* gaben 0·3827 *g* Kohlendioxyd und 0·0240 *g* Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden				Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeBr_2$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	—	52·24	52·25	52·63
H	—	—	3·56	—	3·51
Fe	—	8·15	8·22	8·41	8·19
Br	23·59	—	—	—	23·39

Tridipyridylferrojodür. Dieses, dem vorigen sehr ähnliche Salz wurde mutatis mutandis in derselben Weise

Digitized by Google

dargestellt. Es bildet ebenfalls rothe sechsseitige Tafeln, die in Wasser ziemlich löslich, durch Jodkalium fast vollständig ausfallen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser bei gewöhnlicher Temperatur wurde, vielleicht beeinflusst durch Temperaturdifferenzen, denen ich keine Beachtung schenkte, einmal ein Salz mit 5, sonst mit 8 Molekülen Krystallwasser erhalten. Dasselbe entweicht im Vacuum.

I. 0·2248 *g* gaben 0·0224 *g* Wasser, 0·1193 *g* Jodsilber und 0·221 *g* Eisenoxyd.
II. 0·2287 *g* gaben 0·0227 *g* Wasser und 0·0212 *g* Eisenoxyd

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeJ_2+5H_2O$
H_2O.....	9·96	9·93	10·37
Fe	6·88	6·49	6·45
J	28·68	—	29·26

Die Analyse des krystallwasserreicheren Salzes ergab:

I. 0·2207 *g* gaben 0·3149 *g* Kohlensäure, 0·0861 *g* Wasser und 0·0196 *g* Eisenoxyd.
II. 0·3394 *g* gaben 0·0535 *g* Krystallwasser ab und lieferten 0·1718 *g* Jodsilber und 0·0322 *g* Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3FeJ_2+8H_2O$
C	38·91	—	39·05
H	4·34	—	4·34
Fe	6·22	6·63	6·07
J	—	27·36	27·55
H_2O.....	—	15·76	15·62

Tridipyridylferroplatinat wurde durch Fällung einer sehr verdünnten, neutralen oder angesäuerten Sulfat- oder Chlorürlösung mit Platinwasserstoffsäure in Form von äusserst feinen, braunrothen Krystallaggregaten erhalten, die aus zu

Digitized by Google

sechs, nach den Oktaëderaxen gruppirten, wetzsteinartigen Kryställchen bestehen. Die Verbindung ist in reinem Wasser nahezu, bei geringem Überschuss des Fällungsmittels ganz unlöslich.

Da die Krystalle auch beim Liegen an der Luft wasserfrei werden und in Folge ihrer Feinheit nicht erkennen lassen, wann die letzten Spuren eingeschlossener Flüssigkeit entfernt sind, wenn sie rasch auf der Thonplatte getrocknet werden, lässt sich nicht sicher entscheiden, ob sie Krystallwasser enthalten.

Analyse der trockenen Verbindung:

I. 0·2644 *g* gaben 0·3705 *g* Kohlensäure, 0·0659 *g* Wasser und 0·0785 *g* Gemisch von Eisenoxyd.

II. 0·2965 *g* gaben 0·0875 *g* Gemisch von Eisenoxyd und Platin; nach dem Aufschliessen blieben 0·0630 *g* Platin, und die Eisenoxydlösung machte 0·0409 *g* Jod frei.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{10}H_8N_2)_3FePtCl_6$
C	38·22	—	38·68
H	2·77	—	2·58
Fe_2O_3+Pt	29·69	29·51	29·47
Fe	—	6·08	6·02
Pt	—	21·25	20·89

Analyse des rasch auf der Thonplatte getrockneten Salzes.

I. 0·3006 *g* verloren im Vacuum 0·0291 *g* Wasser.

II. 0·3312 *g* verloren im Vacuum 0·0321 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{10}H_8N_2)_3FePtCl_6+5\frac{1}{2}H_2O$
H_2O	9·68	9·69	9·53

Eine Lösung von Tridipyridylferrosulfat zeigt gegen eine Reihe gebräuchlicher Reagentien folgendes Verhalten:

Digitized by Google

Concentrirte Kochsalzlösung fällt schöne, rothe, sechsseitige Tafeln des Chlorürs, das in reinem Wasser leicht löslich ist.

Bromkalium und Jodkalium: die Salze sind bereits beschrieben.

Bromwasser fällt aus grösster Verdünnung das amorphe Perbromid.

Jod in Jodkalium fällt rothbraun, amorph.

Ammonnitrat salzt aus der stark concentrirten Lösung das in Wasser äusserst lösliche, in dicken, scharf umrissenen, sechsseitigen, rothen Säulen krystallisirende Nitrat aus.

Kaliumbichromat fällt rothe, rhombische, vier- und sechsseitige, fast unlösliche Tafeln.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen ganz unlöslichen, amorphen, prächtig rothen Niederschlag.

Sublimat gibt rothe, unlösliche, je nach der Menge vorher zugesetzter Säure und dem Überschuss des Fällungsmittels verschieden aussehende Fällungen (aus vierseitigen Prismen bestehende Aggregate, manchmal Rosetten, häufig farrenkrautartige Gebilde); aus neutraler Lösung fällt Sublimat amorph.

Rhodankalium fällt aus sehr verdünnter, schwach angesäuerter Lösung kleine, rothe, scharf umrissene, sechsseitige, kurze Säulen; aus neutraler fallen zunächst Öltröpfchen, die sich beim Reiben in obige Krystalle umwandeln.

Ferrocyankalium fällt aus stark verdünnter, sehr schwach saurer Lösung äusserst scharfe, dünne, breite, rhombische Tafeln von rosenrother Farbe, die sich häufig übereinander schieben, daneben entstehen in geringer Menge ganz anders aussehende Krystalle, welche neben wenig der beschriebenen, dann als Hauptproduct gebildet werden, wenn die Fällung in stark saurer Lösung vorgenommen wird.

Letztere Krystalle bestehen aus granatrothen, kleinen, zackigen Krystallnadeln, die zu je sechs, nach den Oktaëderaxen gruppirt, zu morgensternartigen Gebilden vereinigt sind (dem Chloroplatinat ziemlich ähnlich).

Ferricyankalium fällt nach dem Ansäuern gelbstichige, dunkelrothe, schmale, sechsseitigte Tafeln, die in der Flüssigkeit

Digitized by Google

wachsend, an den kurzen Kanten eine eigenartige Zeichnung erhalten.

Pikrinsäure fällt einen ziegelrothen, amorphen Niederschlag.

Phenol fällt aus der mit Natriumbicarbonat versetzten Lösung einen schmutzig rothen, amorphen Niederschlag.

Eine Dipyridylferrosalzlösung bleibt auf Zusatz von Ätzkali in der Kälte zunächst klar, erst beim längeren Stehen scheidet sich unter Vermittlung des Luftsauerstoffs Eisenhydroxyd aus. In einer sauerstofffreien Atmosphäre ist die Lösung, wenn kein Überschuss an Kali angewendet wurde, selbst nach Wochen noch gefärbt. Ich habe mich daher bemüht, die freie Base, vermuthlich $(C_{10}H_8N_2)_3Fe(OH)_2$, rein darzustellen.

Eine Lösung ist leicht zu erhalten durch Fällung des Sulfates mit der genau berechneten Menge Barytwasser. Ebenso durch Auflösen von frisch gefälltem Eisenhydroxydul in Dipyridyllösung bei Luftabschluss.

Die rothe Lösung, die bei Luftabschluss sich monatelang unverändert hält, erweist sich als sehr stark alkalisch, indem sie aus Zinksalzen Zinkhydroxyd ausscheidet und energisch Kohlensäure anzieht. Beim Eindunsten im Vacuum tritt allmälig Zersetzung ein und die Lösung riecht nach Dipyridyl.

Immerhin lassen sich kleine Quantitäten ohne sehr weitgehende Zerstörung zur Trockene bringen. Es hinterbleibt eine rothe Masse, die durch Wasser und Alkohol, unter Rücklassung von etwas Eisenhydroxyd, aufgenommen wird. Aus der alkoholischen Lösung fällt Äther die Base, die aber unvermeidlich Kohlensäure aufnimmt.

Die Versuche, ein analysenreines Präparat zu erhalten, scheiterten an seiner Zersetzlichkeit und Kohlensäureabsorption.

Die Lösung eines Tridipyridylferrosalzes wird durch Schwefelammon in der Kälte nicht sofort verändert, erst nach einigem Stehen wird sie missfarbig und scheidet langsam Schwefeleisen ab, doch selbst nach Stunden ist die darüberstehende Flüssigkeit noch roth gefärbt.

Hervorzuheben ist die Langsamkeit, mit der verdünnte Mineralsäuren in der Kälte auf die Tridipyridylferrosalze wirken. Die Reaction geht so langsam vor sich, dass die Herstellung

Digitized by Google

der verschiedensten Salze durch Fällung in vorher angesäuerter Lösung, oder durch starke Säuren (z. B. des Jodürs durch Fällung mit Jodwasserstoffsäure) ohne Verluste vorgenommen werden kann.

Erst nach sehr langem Stehen (nach Tagen bei sehr verdünnter, nach Stunden bei etwa 10% Gehalt an Schwefelsäure) blasst die Lösung ab, doch wird die Entfärbung bei Abschluss von Luft nicht vollständig.

Viel rascher ist die Säurewirkung in der Hitze; eine einprocentige, 5% Schwefelsäure enthaltende Lösung, wird beim Kochen in wenigen Minuten entfärbt.

Sehr deutlich wahrnehmbar ist der verzögernde Einfluss, den überschüssiges Ferrosalz auf die Zersetzung der Tridipyridylferrosalze ausübt.

Dies deutet darauf hin, dass die Spaltung der complexen Salze durch Säuren in Dipyridyl und Ferrosalz ein umkehrbarer Process ist im Sinne der Formel:

$$(C_{10}H_8N_2)_3FeSO_4 + 3H_2SO_4 \rightleftarrows 3(C_{10}H_8N_2 . H_2SO_4) + FeSO_4.$$

In der That bilden sich Tridipyridylferrosalze nicht bloss aus Ferrosalz und der freien Dipyridylbase, sondern auch aus dem Salze, wobei Säure frei wird, ja sogar in ziemlich stark saurer Lösung.

In letzterem Falle geht die Reaction sehr langsam vor sich und bleibt sehr unvollständig; aber selbst wenn 1 *cg* Dipyridyl in 10 cm^3 zehnprocentiger Schwefelsäure gelöst wird, ruft Eisenvitriol eine nach circa einer Stunde bemerkbare, allmälig stärker werdende Rothfärbung hervor.

Meines Wissens ist bisher keine einzige Verbindung von Salzen zweiwerthiger Metalle mit Ammoniak oder Aminen bekannt, welcher beim Zusammentreffen mit Säuren das Amin nicht sofort entzogen wird; dass aber die Bildung von Metalliaken in saurer Lösung vor sich gehen kann, ist wohl überhaupt nie beobachtet worden.

Hieran anschliessend möchte ich einige, im ersten Moment sehr überraschende, aber nach gefundener Erklärung selbstverständliche Thatsachen vorbringen.

Die Bildung von Tridipyridylferrosalzen wird durch die Anwesenheit von Alkali- oder Erdalkalisalzen, ferner von

Digitized by Google

Aluminium-, Mangan- und Bleisalzen in keiner Weise beeinflusst; die Reaction tritt sofort in voller Stärke auf.

Enthält eine Dipyridyllösung hingegen ein Zink- oder Cadmiumsalz in genügender Menge, so ruft Ferrosulfat überhaupt keine Färbung hervor, während umgekehrt die rothe Lösung eines Tridipyridylferrosalzes durch nachträglichen Zusatz eines der obigen Salze nicht verändert wird, so dass es keineswegs gleichgiltig ist, ob eine Dipyridyllösung erst mit Eisen- und dann mit Zinkvitriol versetzt wird, oder erst mit Zink- und dann mit Eisenvitriol.

Der Grund ist der, dass beim Zusammentreffen von Dipyridyl mit Zink-, beziehungsweise Cadmiumsalzen sofort stabile Zink-, respective Cadmiumverbindungen entstehen, auf die Ferrosulfat nicht einwirkt, ebenso wenig wie Zinksalze auf fertig gebildete Tridipyridylferrosalze wirken.

Auf diesem Wege habe ich die Entstehung von Zink- und Cadmiumverbindungen, welche sich durch keinerlei Färbung der Flüssigkeit verräth, zuerst entdeckt; erst später fand ich, dass diese Verbindungen durch allerlei Fällungsmittel krystallinisch abgeschieden werden können.

Cobalto-, Nickel- und Kupfersalze verhalten sich ebenso wie Zink- und Cadmiumsalze, doch war mir die Existenz von Dipyridylverbindungen derselben (deren Entstehung sich durch Farbenänderung verräth) schon früher bekannt.

Nach dem Gesagten ist es klar, dass Alkali- und Erdalkalisalze, Blei-, Mangan- und Aluminiumsalze keine Verbindungen mit Dipyridyl geben, oder doch wenigstens keine von genügender Stabilität, um nicht durch Ferrosalze momentan zersetzt zu werden.

Oxydation der Tridipyridylferrosalze.

Im Gegensatz zu den durch den Sauerstoff der Luft so leicht oxydirbaren Ferrosalzen sind die Tridipyridylferrosalze durch Sauerstoff vollkommen unangreifbar. Ein Stück Filtrirpapier, das zufällig mit einer Lösung eines Tridipyridylferrosalzes übergossen worden war, fand sich nach fast 10 Jahren dunkelroth gefärbt vor.

Digitized by Google

Auch stärkere Oxydationsmittel, wie Chromsäure, oxydiren nicht, Bromwasser fällt das rothe Tripyridylferroperbromid, das sich in der Mutterlauge beliebig lang unverändert hält.

Hier liegt aber auch die Grenze.

Noch kräftigere Oxydationsmittel, starke Salpetersäure, Chlorwasser, Kaliumpermanganat und concentrirte Schwefelsäure,[1] oxydiren glatt und quantitativ, ohne dass Zerfall des Moleküls eintritt, zu neuen Verbindungen von der Formel $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_3$, welche ich Tridipyridyl-ψ-Ferrisalze nenne.

Bei der Oxydation mit Permanganat zeigt sich Folgendes:

Eine mit etwas verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Tridipyridylferrosulfatlösung wird bei tropfenweisem Zusatz des Oxydationsmittels allmälig missfarben, schliesslich schlägt die Farbe in reines Indigblau um.

Um diesen Punkt zu erreichen, wird genau so viel Permanganat verbraucht, als zur Überführung des in der angewandten Substanzmenge vorhandenen Eisens aus der Ferro- in die Ferriform nöthig wäre.

Titration: 0·278 *g* Eisenvitriol (1 Molekül) wurden mit 0·468 *g* Dipyridyl (3 Moleküle) zu Tridipyridylferrosulfat gelöst, nach Zusatz von 1 *g* Schwefelsäure mit zehntelnormalem Permanganat titrirt. Es wurden bis zur rein blauen Färbung 10 cm^3 verbraucht, ebenso viel als die Rechnung verlangt.

Die durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat erhaltene Lösung ist wenig haltbar, die Beständigkeit wird durch Zusatz von viel Salpetersäure sehr erhöht.

Es ist ganz unmöglich, aus ihr Tridipyridyl-ψ-Ferrisulfat in fester Form zu gewinnen; glücklicher Weise aber lassen sich durch Fällungsmittel wohlcharakterisirte Salze erhalten, so dass die Formel der Tridipyridyl-ψ-Ferrisalze mit Sicherheit festgestellt werden konnte. Das Verhalten der Lösung ist äusserst charakteristisch und erklärt auch vollauf, warum zur Herstellung derselben nur sehr kräftige Oxydationsmittel taugen

Im Lichte wird die Lösung sehr rasch durch Rückbildung von Tridipyridylferrosalz roth.

---

[1] Concentrirte Schwefelsäure macht bekanntlich aus Bromwasserstoff Brom frei.

Digitized by Google

Dasselbe bewirken alle noch so schwach reducirenden Substanzen; Ferrosulfat, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff erzeugen momentan die rothe Färbung, selbst metallisches Quecksilber und Silber reduciren, indem die Metalle in Lösung gehen.

Aus Bromkalium wird Brom frei gemacht, so dass sich aus einer etwas stärkeren Lösung nach kurzer Zeit das Perbromid der reducirten Verbindung als rother Niederschlag abscheidet.

Dass unter diesen Verhältnissen Bromwasser zur Erzeugung der Tridipyridyl-ψ-Ferrisalze geeignetes Oxydationsmittel sein kann, ergibt sich nun von selbst.

Wasserstoffsuperoxyd reducirt ebenfalls, hiebei wird Sauerstoff frei.

Was die Herstellung von Tridipyridyl-ψ-Ferrisalzen durch andere Oxydationsmittel betrifft, so ist Folgendes zu erwähnen:

Überschüssiges Chlorwasser oxydirt eine Lösung des Tridipyridylferrosulfates oder Chlorürs im Laufe einiger Secunden; die erhaltene rein blaue Lösung ist bei Abschluss von Licht tagelang haltbar, wenn dafür gesorgt ist, dass das überschüssige Chlor nicht abdunstet.

Die durch Salpetersäure 1·3—1·4 erzeugte blaue Flüssigkeit ist ebenfalls sehr haltbar; wird sie gleich nach der Bereitung verdünnt, so wird sie wieder roth; sie bleibt aber blau gefärbt, wenn man vor der Verdünnung Bleisuperoxyd oder Mangansuperoxyd zusetzt.

Offenbar wirken die bei der Darstellung entstehenden niedrigeren Stickstoffoxyde reducirend auf die verdünnte Lösung, wenn sie nicht früher durch obige Zusätze entfernt werden.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich Tridipyridylferrosulfat im ersten Moment roth; die Farbe schlägt rasch in Blau um, beim raschen Verdünnen wird die Farbe abermals roth, wenn nicht für die Entfernung des entstandenen Schwefeldioxyds gesorgt wird.

Eigenartig ist das Verhalten einer Tridipyridylferrisalzlösung gegen Alkali. Auf genügenden Zusatz von verdünntem Ätznatron oder Natriumcarbonat wird die Lösung roth und riecht sehr stark nach Ozon; wird sofort wieder angesäuert, so entsteht wieder die blaue Lösung. Das Spiel lässt sich, wenn man rasch arbeitet, wiederholen.

Digitized by Google

Ich vermuthe, dass in alkalischer Flüssigkeit Tridipyridylferrobase und Ozon entstehen, welch letzteres in saurer Lösung wieder oxydirt.

Die leichte Zerstörbarkeit der oxydirten Salze beruht offenbar auf Selbstreduction (wobei ein Theil der Substanz vermuthlich verbrannt wird). Säuren wirken nicht zersetzend, wenn Reduction ausgeschlossen ist; so erhält sich eine stark salpetersaure Lösung tagelang unverändert.

Tridipyridyl-ψ-Ferrichloroplatinat. Eine durch Permanganat, oder Chlor, oder Salpetersäure oxydirte Tridipyridylferrosulfat- oder Chlorürlösung verwandelt sich auf Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure in einen Krystallbrei, der aus feinen grünen Nadeln besteht. Dieselben müssen rasch abgesaugt und auf der Thonplatte lichtgeschützt getrocknet werden. Sie enthalten Krystallwasser, das im Vacuum vollständig entweicht. Die Zahl der Wassermoleküle steht jedoch in Folge der durch die Feinheit der Krystalle entstehenden Schwierigkeit, alles hygroskopische Wasser ohne allzu langes Liegenlassen (wobei auch Krystallwasser theilweise weggeht) zu entfernen, keineswegs fest.

1·7988 *g* verloren 0·2374 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$ + 19 H_2O	+ 20 H_2O
H_2O	13·20	13·10	13·70

Analyse der trockenen Verbindung:

I. 0·2796 *g* gaben 0·3212 *g* Kohlensäure, 0·0549 *g* Wasser und 0·0917 *g* Gemisch von Eisenoxyd und Platin.

II. 0·3915 *g* gaben 0·1268 *g* Gemisch von Eisenoxyd und Platin und durch deren Trennung 0·0273 *g* Eisenoxyd und 0·1010 *g* Platin.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$
	I.	II.	
C	31·33	—	31·74
H	2·18	—	2·12
$Pt+Fe_2O_3$	32·80	32·39	32·78
Pt	—	25·80	25·72
Fe	—	4·88	4·94

Das wasserfreie Chloroplatinat ist braun gefärbt, mit Wasser in Berührung wird es unter Aufnahme desselben wieder grün.

Im befeuchteten Zustande dem Sonnenlichte ausgesetzt, verwandelt sich das Chloroplatinat mit bemerkenswerther Schnelligkeit in ein Aggregat von Krystallsplittern des intensiv rothen Tridipyridylferrochloroplatinats.

Diesen Vorgang kann man innerhalb weniger Minuten unter dem Mikroskop verfolgen; die grünen Nadeln erhalten zuerst rothe zackige Auswüchse, allmälig verschwinden sie ihrer ganzen Länge nach in lose zusammenhängende, dunkelrothe Kryställchen übergehend.

Auch durch Schwefeldioxydlösung wird die Reduction sehr rasch bewirkt.

Umgekehrt geht frisch gefälltes, rothes Tridipyridylferrochloroplatinat mit Chlorwasser übergossen, ohne vorher in Lösung zu gehen, in die grünen Nadeln über.

Goldchlorwasserstoffsäure erzeugt in einer Tridipyridyl-ψ-Ferrisalzlösung eine amorphe blaugrüne Fällung des Chloraurates.

Sublimat fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung wunderschön ausgebildete, glänzende, smaragdgrüne, dicke, rhombische Prismen, die durch Reductionsmittel oder im Lichte zu compacten rothen Krystallmassen reducirt werden.

Dass in den Tridipyridyl-ψ-Ferrisalzen $(C_{10}H_8N_2)_3FeR_3$ alle drei Säurereste austauschbar sind, ergibt sich ohneweiters aus der Bildung des Chloroplatinates durch Fällung einer beliebigen Lösung mit Platinchlorwasserstoffsäure.

Digitized by Google

Ich musste mir naturgemäss die Frage vorlegen, ob die Fähigkeit des αα-Dipyridyls, sich mit Ferrosalzen zu stabilen Verbindungen zu vereinigen, nicht auch anderen organischen Basen zukomme.

Da aus der Literatur hierüber nichts zu ersehen war, habe ich eine ganze Reihe organischer Basen geprüft und hiezu den gleichen Weg eingeschlagen, der mich zur Entdeckung der Zink- und Cadmiumverbindungen des αα-Dipyridyls geführt hatte.

Ich versetzte Ferrosulfatlösung mit einem Überschuss der zu prüfenden Base und fügte dann Dipyridyl zu. Wenn das Ferrosalz mit der (im Überschuss anwesenden) Base sich verbunden hat, so kann die rothe Färbung mit nachträglich zugesetztem Dipyridyl nicht eintreten, respective, wenn die entstandene Verbindung von sehr geringer Stabilität ist, so durfte die Rothfärbung nur ganz allmälig entstehen.

Als ich in dieser Weise eine Reihe von Basen, wie Anilin, Toluidin, die zwei Naphtylamine, die drei Phenyldiamine, Benzidin, Chinolin und andere prüfte, zeigte sich in allen Fällen, dass die Dipyridylreaction sofort in voller Schärfe und Intensität eintrat, also keine Eisenverbindungen der geprüften Basen entstanden waren.

Viel auffallender als dieses Ergebniss war mir, dass die dem αα-Dipyridyl bis auf die Lage der Stickstoffatome ganz gleich gebauten Isomeren, αβ-, ββ- und γγ-Dipyridyl, nicht befähigt sind, sich mit Ferrosalzen zu verbinden, denn dies deutete darauf hin, dass diese Fähigkeit vielleicht nur Orthodiaminen zukomme.

In dieser Annahme wurde ich unterstützt, da ein bei der Gewinnung des αα-Dipyridyl in geringer Menge nebenbei entstehendes Product,[1] wahrscheinlich ein Condensationsproduct des Dipyridyls mit Ferrosalzen, intensiv violette, Seide färbende Verbindungen liefert.

Ferner gibt das Reductionsproduct des Dipyridyls, das αα-Dipiperidyl, auf Zusatz von Eisenvitriol eine violblaue Lösung,[2] die mit Säuren gekocht werden kann, ohne sich zu

[1] Monatshefte für Chemie, *10*, 387.

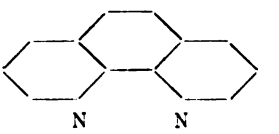
[2] In der citirten Abhandlung findet sich, dass das ganz gereinigte Dipiperidyl diese Reaction nicht mehr gibt, sondern nur die nicht vollständig

Digitized by Google

entfärben, und die auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff und anderen Fällungsmitteln krystallisirte, intensiv gefärbte Niederschläge abscheidet. Hingegen gibt das αβ-Dipiperidyl keine Eisenverbindung.

Von einer den Dipyridylen sehr nahestehenden Körperclasse, den Phenantrolinen, sind derzeit nur zwei bekannt, das Phenantrolin schlechtweg und das Pseudophenantrolin, ersteres dem αβ-, letzteres dem ββ-Dipyridyl entsprechend.

Keines von beiden gibt Verbindungen mit Ferrosalzen. Da ich vermuthete, dass das dem αα-Dipyridyl analog gebaute, bisher unbekannte »α-Phenantrolin«



die Eigenschaften des ersteren theilen werde, habe ich diese Substanz synthetisch hergestellt und untersucht.

Meine Vermuthung erwies sich als richtig, denn in der That gibt das neue α-Phenantrolin Metallverbindungen, die den des αα-Dipyridyl in geradezu erstaunlicher Weise ähnlich sind. Speciell die Triphenantrolinferrosalze sind rothe Farbstoffe und lassen sich unter denselben Bedingungen, wie die Tridipyridylferrosalze, zu blau gefärbten Triphenantrolinferriverbindungen oxydiren, die wieder den Tridipyridylferrisalzen aufs vollkommenste gleichen.

Rechnen wir hinzu, dass das einzige Diamin aus dem schon früher Metalliake[1] — Kobaltiammine und Platinbasen — erhalten wurden, das Äthylendiamin ist, und dass diese Base, wie ich durch das Ausbleiben der Dipyridylreaction fand, auch Ferroverbindungen liefert, so werden wir uns der Erkenntniss nicht verschliessen können, dass die Orthostellung der Stick-

reducirten Präparate. Eine kleine Substanzmenge, die sich bei zehnjährigem Aufbewahren im zugeschmolzenen Glasröhrchen völlig farblos erhalten hatte, gab aber die Reaction sehr schön. Sie war frei von Dipyridyl, mag aber Zwischenproducte enthalten haben.

[1] Jörgensen, J. pr. Ch. [II], *39*, 1 und *41*, 440.

Digitized by Google

stoffatome Diamine zur Bildung von Metalliaken besonders geeignet macht.

Wir können sogar noch einen kleinen Schritt weiter gehen.

Die beiden Molekülhälften des $\alpha\alpha$-Dipyridyl sind durch eine einfache Kohlenstoffbindung verkettet, man muss daher eine genäherte (cis) und eine entfernte (trans) Stellung der Stickstoffatome unterscheiden, die ununterbrochen in einander übergehen.

Dass Dipyridyl in der Cis-Stellung mit Metallsalzen reagiert, wird wahrscheinlich gemacht durch das absolut gleiche Verhalten des α-Phenantrolins, bei welchem die Stickstoffatome unbeweglich in der Cis-Stellung fixirt sind und eine Trans-Stellung überhaupt nicht existirt.

Wir haben daher allen Grund, die Cis-Orthostellung als die zu bezeichnen, die Diamine zur Bildung von Metalliaken besonders geeignet macht.

Es sei hier nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, dass vom theoretischen Standpunkt zwar über die Fähigkeit oder Unfähigkeit eines Monamines, Metalliake zu liefern, nichts a priori ausgesagt werden kann, dass hingegen bei Diaminen ganz bestimmte Forderungen aufgestellt werden müssen.

Die structurchemische Theorie, welche die Stickstoffe als fünfwerthig und zu Ketten aneinandergereiht annimmt, fordert, dass zwischen zwei Stickstoffen eines und desselben Diaminmoleküls Verbindung möglich ist.

Die A. Werner'sche[1] Theorie wieder verlangt, dass die Distanz zweier Stickstoffatome desselben Diamins der Entfernung je zweier »Coordinationspunkte« entspreche. Diese beiden im Princip ganz verschiedenen Forderungen sind praktisch wohl identisch, und es ist klar, dass ihnen Orthodiamine am besten genügen werden.

Die neu aufgefundenen Regelmässigkeiten können demnach, da mit beiden Theorien in Übereinstimmung, zur Entscheidung zwischen denselben nicht beitragen.

Wir werden übrigens weiterhin noch Thatsachen kennen lernen, die nach der A. Werner'schen Theorie gar keiner

[1] Zeitschr. anorg. Ch., *3*, 267; *8*, 153 und die folgenden Abhandlungen.

Digitized by Google

besonderen Erklärung bedürfen, nach der structurchemischen hingegen nur mit grosser Willkür erklärt zu werden vermögen.

α-Phenantrolin.

Über diese Base werde ich späterhin in einer eigenen Abhandlung ausführlicher berichten, für jetzt dürften die folgenden Daten genügen.

Das α-Phenantrolin wurde durch die Glycerinsynthese aus Orthophenylendiamin in einer Ausbeute von über 30%, aus Orthoamidochinolin in noch besserer erhalten, die Isolirung geschah in von der usuellen Aufarbeitungsmethode nicht wesentlich abweichender Art.

Die neue Base krystallisirt aus Wasser, in dem sie in der Hitze ziemlich reichlich, in der Kälte schwer löslich ist, wenn die sehr gern eintretende Übersättigung vermieden wird, mit einem Krystallwasser, das im Vacuum entfernt werden kann.

Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 117° und kocht unzersetzt über der Thermometergrenze. Das Hydrat bildet glasglänzende, anscheinend hexagonale, von 12 Fünfecken begrenzte, an gewisse Quarzformen erinnernde Krystalle, die in Äther schwer, in Alkohol leicht löslich sind, bei 102° und unter kochendem Wasser schmelzen. Mit Wasserdämpfen geht nichts über.

Analyse des Hydrates:

I. 0·2994 *g* gaben 0·0269 *g* Wasser ab.
II. 0·1855 *g* gaben 0·4924 *g* Kohlensäure und 0·0805 *g* Wasser.
III. 0·2240 *g* gaben 0·5965 *g* Kohlensäure und 0·1005 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{12}H_8N_2+H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	8·98	—	—	9·09
CO_2	—	72·36	72·62	72·73
H	—	4·82	4·99	5·05

Digitized by Google

Das Chloroplatinat fällt durch Platinchlorwasserstoffsäure aus der salzsauren oder schwefelsauren Lösung des Phenantrolins in mattgelben mikroskopischen Säulen und zu Drusen vereinigten stumpfen Nadeln, die in Wasser ganz unlöslich sind. Es enthält $1^1/_2$ oder 2 im Vacuum entweichende Krystallwasser.

I. 0·2323 *g* gaben 0·0089 *g* Wasser ab.
II. 0·2549 *g* gaben 0·0098 *g* Wasser ab und lieferten 0·0619 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2PtCl_6$	
	I.	II.	$+1^1/_2\,H_2O$	$+2\,H_2O$
H_2O	3·83	3·84	3·40	4·47
Pt	—	24·28	24·42	24·15

Analyse des trockenen Salzes:

0·2210 *g* gaben 0·3044 *g* Kohlensäure, 0·0544 *g* Wasser und 0·0555 *g* Platin.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2PtCl_6$
C	37·55	37·47
H	2·73	2·34
Pt	25·11	25·27

Das Bichromat fällt aus schwach angesäuerter Lösung mittelst Kaliumbichromat in kalt sehr schwer, heiss etwas mehr löslichen, gelben, scharfen Nadeln, die im Vacuum entweichendes Krystallwasser enthalten.

I. 0·2560 *g* gaben 0·0648 *g* Chromoxyd.
II. 0·1713 *g* gaben 0·0113 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$	
	I.	II.	$+2\,H_2O$	$+2^1/_2\,H_2O$
Cr_2O_3	25·31	—	24·88	24·52
H_2O	—	6·60	5·85	7·23

Digitized by Google

Analyse des trockenen Salzes:

0·1578 *g* gaben 0·2862 *g* Kohlensäure, 0·0410 *g* Wasser und 0·0423 *g* Chromoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_2H_2Cr_2O_7$
C	49·47	49·74
H	2·89	3·11
Cr_2O_3	26·80	26·42

Die Constitution des α-Phenantrolins ist durch seine Synthese eindeutig gegeben.

Durch Oxydation mit Permanganat wird eine Dicarbonsäure erhalten, deren Kalksalz, mit Kalk destillirt, αα-Dipyridyl mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften liefert.

Hiedurch wird sowohl der normale Verlauf der Synthese bestätigt, als auch die Constitution des αα-Dipyridyls definitiv sichergestellt.[1]

Eisenverbindungen des αα-Phenantrolins.

Für das Verhalten des α-Phenantrolins zu Ferrosalzen (und anderen Metallsalzen) und für die Eigenschaften der entstehenden Verbindungen gilt fast Punkt für Punkt das, was ich bereits bei den Dipyridylverbindungen gesagt habe; ausser durch Farbennüance, Krystallform und Wassergehalt unterscheiden sich die beiden Verbindungsreihen nicht, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind fast die gleichen.

Ich kann mich daher kurz fassen.

Triphenantrolinferrosulfat. Die Lösung wurde durch Eintragen der berechneten Mengen Phenantrolinhydrat in Eisenvitriollösung hergestellt. Arbeitet man mit Überschuss von Phenantrolin, so ist dasselbe durch Ausschütteln zu entfernen. Über das Verhalten der gelbstichig rothen, dunklen Lösung

[1] Die Bildung des Dipyridyls aus picolinsaurem Kupfer und die Oxydation zu Picolinsäure, die in der älteren Abhandlung (Monatshefte für Chemie, *10*, 372) beschrieben sind, sind kein absolut sicherer Beweis; danach allein könnte das Dipyridyl (wenn auch höchst unwahrscheinlich) αγ-Dipyridyl sein.

Digitized by Google

gegen Alkalien, Säuren, Schwefelammon gilt das bei den Dipyridylverbindungen vorgebrachte. Lösliche Triphenantrolinferrosalze färben Seide und Wolle fleischroth.

Triphenantrolinferrobromür fällt aus der Sulfatlösung durch Bromkalium in schönen, rothen, anscheinend tetragonalen Prismen mit aufgesetzter Pyramide. Das Salz enthält 7 Krystallwassermoleküle, die im Vacuum entweichen.

I. 0·2589 *g* verloren 0·0361 *g* Wasser und gaben 0·1097 *g* Bromsilber.

II. 0·2143 *g* gaben 0·3833 *g* Kohlensäure, 0·0748 *g* Wasser und 0·0196 *g* Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3FeBr_2+7H_2O$
	I.	II.	
H_2O	13·95	—	14·28
Br	18·04	—	18·14
C	—	48·78	48·98
H	—	3·88	4·31
Fe	—	6·40	6·35

Kochsalz oder Salzsäure fällt aus einer Triphenantrolinferrolösung das dem Bromür sehr ähnliche krystallisirte Chlorür.

Jodkalium fällt im Überschuss fast unlösliche, verzerrt sechsseitige, meist zu Zwillingen gepaarte Tafeln.

Brom in Bromkalium fällt braunroth, amorph.

Jod in Jodkalium röthlichbraun.

Kaliumbichromat fällt aus der schwach angesäuerten Lösung rosenrothe Nadeln und Tafeln, die häufig durch Brücken in paralleler Stellung vereinigt sind.

Platinchlorwasserstoff fällt aus äusserst verdünnter Lösung orangerothe, schief abgeschnittene, dünne Prismen, die meist zu zweit zangenartig gekreuzt stehen. Mehrere solche Paare vereinigen sich zu Sternen.

Rhodankalium fällt aus neutraler Lösung rothe, vier und sechsseitige Tafeln; aus angesäuerter dunkelrothe, zackige, sich kreuzende Nadeln und unscharfe gestreifte Prismen.

Digitized by Google

Ferrocyankalium fällt einen nur undeutlich krystallinischen, gelblich rothen Niederschlag.

Ferricyankalium fällt die neutrale Lösung nicht, aus der sauren gelbstichig rothe, zu zwei parallelliegende dünne Nadeln.

Pikrinsäure fällt einen amorphen, sehr voluminösen, ziegelrothen Niederschlag.

Oxydation der Triphenantrolinferroverbindungen.

Eine Sulfat oder Chlorürlösung wird durch Permanganat, Chlorwasser oder Salpetersäure zu einer blauen Lösung der ψ-Ferriverbindung oxydirt; die Erscheinungen sind dieselben wie die bei den Dipyridylverbindungen bereits beschriebenen.

Zur Oxydation einer Lösung von 0·620 *g* Phenantrolinhydrat (3 Moleküle) und 0·2883 *g* Eisenvitriol (1 Molekül) wurden nach dem Ansäuern 6·5 *cm*³ Permanganatlösung (1 *cm*³ = 0·00500 *g* $KMnO_4$) verbraucht, während die Rechnung 6·55 *cm*³ erfordert.

Platinwasserstoffsäure fällt aus der blauen Lösung sehr feine, zu Drusen gruppirte, chromgrüne, unlösliche Nadeln des wasserhaltigen Chloroplatinates; das Krystallwasser entweicht im Vacuum unter Zurücklassung des olivengrauen, wasserfreien, mit Wasser wieder grün werdenden Salzes. Das befeuchtete Salz wird am Licht äusserst rasch roth (Reduction).

1·3021 *g* verloren 0·1483 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden [1]	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$	
		+17 H_2O	+18 H_2O
H_2O	11·39	11·25	11·84

Analyse der trockenen Verbindung:

I. 0·2155 *g* gaben 0·2817 *g* Kohlensäure, 0·0396 *g* Wasser und 0·0664 *g* Gemisch von Eisenoxyd und Platin.

[1] Aus denselben Gründen wie beim Tridipyridyl-ψ-Ferrichlorplatinat ist der Wassergehalt unsicher.

Digitized by Google

II. 0·2921 *g* gaben 0·0890 *g* Gemisch von Eisenoxyd und Platin, daraus 0·0695 *g* Platin und 0·0206 *g* Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C_{12}H_8N_2)_6Fe_2(PtCl_6)_3$
C	35·65	—	35·85
H	2·04	—	1·99
$Pt+Fe_2O_3$	30·81	30·47	30·82
Pt	—	23·79	24·18
Fe	—	4·94	4·65

Sublimat fällt aus der schwach sauren Triphenantrolin-ψ-Ferrisalzlösung grüne undeutliche Krystalle, die sich durch Zusatz von viel Salzsäure lösen, worauf beim Verdünnen sehr schöne, smaragdgrüne, glänzende, dreieckige Tafeln (vielleicht hexagonale Hemiëdrie) auskrystallisiren.

Diese ungemein charakteristischen dreieckigen Formen werden am sichersten erhalten, wenn zu einer verdünnten blauen Lösung circa $^1/_2$ Volum halbverdünnter Salzsäure und dann Sublimat bis zur beginnenden Trübung zugesetzt wird; beim Reiben mit dem Glasstabe scheiden sich rasch die glitzernden Dreiecke aus.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen blaugrünen amorphen Niederschlag.

Alles, was über die Reducirbarkeit der Tridipyridyl-ψ-Ferrisalze gesagt wurde, gilt wörtlich von den entsprechenden Phenantrolinverbindungen.

Aus dem glatten umkehrbaren Übergang der Tridipyridylferro- und Triphenantrolinferroverbindungen in die ψ-Ferriverbindungen lassen sich theoretisch nicht unwichtige Schlüsse ziehen, vorausgesetzt, dass bei diesen Reactionen das Molekül als Ganzes betheiligt ist und nicht etwa gespalten wird, so dass die Bildung der bei den Oxydationsstufen auseinander, nicht einem Zerfall des Moleküls in die Base und Ferrosalz, beziehungsweise Ferrisalz, Oxydation, respective Reduction des Eisensalzes und darauffolgendem Wiederzusammentreten zugeschrieben werden kann.

Digitized by Google

Diese Processe erscheinen zwar ganz und gar unwahrscheinlich; bei der Wichtigkeit der Feststellung ist es aber doch angezeigt, den Beweis für die Unmöglichkeit derselben zu liefern.

Ferrisalze reagiren nicht auf Dipyridyl oder Phenantrolin unter Bildung der blauen Salze. Es entstehen wohl z. B. beim Vermischen von Eisenchlorid mit Dipyridyl Verbindungen, welche aber braun gefärbt, schlecht charakterisirt und durch Säuren leicht zersetzlich sind. Unter keinerlei Umständen lassen sich aus Ferrisalzen und einer der beiden Basen ψ-Ferrisalze erhalten, und ihre Bildung wird nicht einmal durch bläuliche oder grünliche Färbung der Lösung angedeutet.

(Mit Rücksicht hierauf habe ich die blauen Verbindungen ψ-Ferriverbindungen genannt, da den möglicherweise noch isolirbaren, aus Ferrisalzen direct entstehenden, der Name Ferriverbindungen reservirt bleiben muss.)

Es ist daher ganz ausgeschlossen, dass die ψ-Ferrisalze bei der Oxydation der Ferrosalze aus den Spaltungsproducten entstehen.

Für den umgekehrten Process der Reduction ist Folgendes massgebend.

Eine ψ-Ferrisalzlösung kann mit 10% Schwefelsäure und noch mehr versetzt werden, auf Zusatz eines Reductionsmittels entsteht momentan die dunkelrothe Färbung der Ferroverbindung.

Hingegen reagirt eine stark angesäuerte Dipyridyllösung mit Ferrosalzen äusserst langsam; bei einem Gehalt von 10% Schwefelsäure ist erst nach Stunden eine Färbung deutlich sichtbar.

In den beiden Oxydationsstufen der Dipyridyl- und Phenantrolin-Eisenverbindungen bildet das Eisenatom und die Base einen fest zusammenhaltenden Complex, der bei allerlei Reactionen unverletzt beisammen bleibt.

Es sind demnach Metalliake, und zwar ihrer Zusammensetzung nach substituirte »Luteo-« oder »Hexamminsalze«; dies fordert auch die Austauschbarkeit sämmtlicher Säurereste.

Bekanntlich hat es grosse Schwierigkeiten gemacht, die Metalliake in das chemische System ohne Verletzung der Valenzlehre einzureihen.

Digitized by Google

Um es möglich zu machen, musste angenommen werden, dass diejenigen Säurereste, welche Ionencharakter zeigen, d. h. dem Austausch gegen andere durch doppelte Umsetzung zugänglich sind, nicht direct an das Metall, sondern an den Aminstickstoff gebunden sind, und dass mehrere Aminmoleküle, bis zu vier (in den Luteoverbindungen) zu Ketten aneinander gereiht sind, wobei der Stickstoff fünfwerthig wird.

Dieser von Blomstrand angebahnten, von Jörgensen ausgebildeten structurchemischen Theorie der Metalliake hat vor einiger Zeit A. Werner eine neue umfassende Hypothese entgegengestellt, welche, den Boden der Structurchemie verlassend, annimmt, dass es zweierlei Arten von Bindungen gibt, Valenzbindungen und Coordinationsbindungen, dass ein Metallatom innerhalb der engeren, der »Coordinationssphäre«, bis zu sechs, in den Ecken eines Oktaëders liegende Reste oder gesättigte Verbindungen festhalten kann, und dass dieser ganze Complex weiters durch die »Valenzbindungen« mit denjenigen Resten verbunden ist, die der doppelten Umsetzung fähig sind, während die durch Coordinationsbindungen festgehaltenen nicht austauschbar sind.

Es ist nun schon recht schwer, sich die neuen Verbindungen etwa in der Art, wie Jörgensen die Luteoverbindungen formulirt, gebaut vorzustellen, denn es ist dazu nöthig, 4 Stickstoffe zweier Dipyridyle in ähnlicher Weise aneinanderzureihen, wie die 4 Stickstoffe von 4 Ammoniak oder 2 Äthylendiaminmolekülen. Noch schwieriger wird die Vorstellung bei den Phenantrolinverbindungen, weil beim Phenantrolin die Lage der beiden Stickstoffatome eines Moleküls unveränderlich fixirt ist.

Doch würde ich mich von dem abenteuerlichen Bau und der inneren Unwahrscheinlichkeit, etwa der folgenden correspondirenden Formeln, von den I Triphenantrolinferrochlorür II und III Triphenantrolin-ψ-Ferrichlorid darstellt, allein noch nicht abschrecken lassen, dieselben oder ähnliche für denkbar zu halten.

Aber die beiden Substanzen sind durch Hinzufügen und Wegnehmen eines Chloratomes äusserst glatt in verdünntester Lösung und in der Kälte ineinander überführbar, und es muss hiebei die von der structurchemischen Theorie selbst aufgestellte

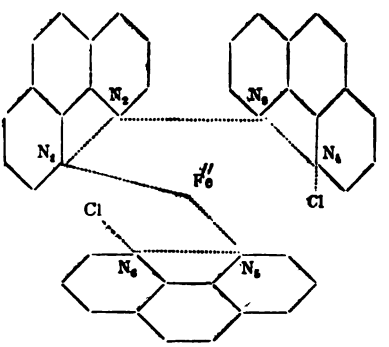
Digitized by Google

Forderung erfüllt werden, dass sämmtliche Chloratome nicht an das Eisenatom, sondern an Stickstoffatome gebunden sein müssen.

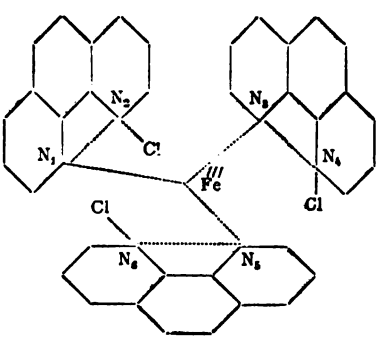
Soll ϕ-Ferrichlorid aus der Ferroverbindung entstehen, so muss das herantretende Chloratom an den Stickstoff N_2 treten, die Verbindung zwischen N_2 und N_3 muss gelöst, dagegen eine neue zwischen N_3 und dem Eisenatom, das nun dreiwerthig ist, geschlossen werden.

Oder wenn man das Triphenantrolin-ϕ-Ferrichlorid nach III formulirt (ganz entsprechend der structurchemischen Auffassung der Luteokobaltsalze), so muss die Bindung zwischen N_5 und N_6 gelöst und eine neue zwischen N_6 und dem Eisenatom hergestellt werden.

I.

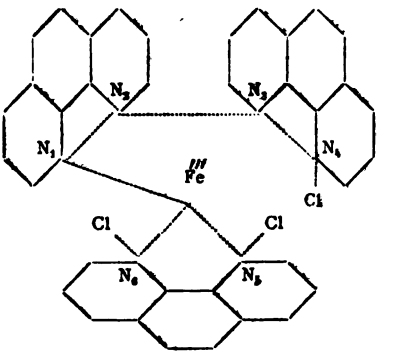


II.



Digitized by Google

III.



Selbstverständlich kann man ausser den als Beispiel benützten noch manche andere Formel construiren, aber es ist der Natur der Sache nach unmöglich, solche zu finden, bei denen der Übergang der beiden Oxydationsstufen ineinander ohne mindestens ebenso complicirte Umlagerung des ganzen Moleküls geschehen kann.

Dies gilt auch dann, wenn man die Moleculargewichte beider Verbindungsreihen oder nur einer verdoppelt.[1] Denn sämmtliche Stickstoffe sind bereits fünfwerthig, und ein Säurerest kann nur dann herantreten, wenn dafür eine Stickstoffbindung gelöst wird; damit wird gleichzeitig ein zweites Stickstoffatom ungesättigt und tritt an das dreiwerthig gewordene Eisenatom.

Genau die umgekehrten Vorgänge müssen sich bei der Reduction der ψ-Ferriverbindungen abspielen.

Demnach ist die Theorie der Metalliake, welche zur Erklärung der besonderen Eigenschaften derselben, ohne mit der Valenzlehre in Collision zu kommen, geschaffen wurde, nur dann im Stande die neuen Verbindungen in sich einzuschliessen, wenn zur Erklärung einfacher und glatter Vorgänge complicirte und unwahrscheinliche Annahmen gemacht werden.

---

[1] Meine Bemühungen, die Moleculargewichte der Tridipyridyl- und Triphenantrolinferrosalze zu bestimmen, haben in Folge der geringen Siedepunktsdepressionen (Alkohol als Lösungsmittel) zu keinem Resultate geführt; es ist eben das Moleculargewicht bei einfachster Formel schon recht gross.

Digitized by Google

Hingegen kann in den geschilderten Vorgängen nichts erblickt werden, was bei Zugrundelegung der A. Werner'schen Theorie erst einer besonderen Erklärung bedürfte.

Es spricht aber noch Anderes gegen die structurchemische Auffassung der neuen Verbindungen.

Die Bildung der hauptsächlichsten Vertreter der Metalliake ist durchaus kein einfacher Vorgang.

So dient z. B. als Ausgangsmaterial für die Cobaltbasen Cobaltsalz, das in ammonikalischer Lösung bei Anwesenheit von Ammonsalzen oxydirt wird. Die primär auftretenden Producte sind recht zahlreich und, je nach den Versuchsbedingungen, verschieden. Abgesehen von dem bald wieder verschwindenden Oxycobaltiaksalz entstehen z. B. aus Chlorcobalt, Ammoniak und Luftsauerstoff Luteocobaltchlorid, neben Purpureosalz und Roseosalz; die Ausbeute ist bei weitem nicht quantitativ.

Unter diesen Umständen war es bisher kein Bedürfniss für die Bildung der Metalliake einfache Vorgänge anzunehmen, und es erschien nicht bedenklich, dass die Function der Ammoniakmoleküle eine verschiedene ist, indem sich — um bei dem Beispiel zu bleiben — 2 Moleküle einzeln zwischen das Metall und zwei Chloratome einschieben, vier andere aber sich aneinanderreihten und zu viert zwischen das Metall und ein Chloratom treten, so das unsymmetrische complexe Molekül, Luteocobaltchlorid[1] bildend.

Ganz anders liegt die Sache bei den neuen Ferrobasen. Diese entstehen in wässeriger, beliebig verdünnter Lösung durch blosses Mischen der Bestandtheile, momentan und quantitativ, ohne Nebenproducte.

Wir werden für diesen einfachen Vorgang eine möglichst einfache Deutung suchen müssen, nach der vor Allem die Function aller drei Moleküle Diaminbase die gleiche ist. Dieser

[1] Es ist allerdings merkwürdig, dass die Zahl der Ammoniakmoleküle im Maximum 6 ist und nicht 12. Denn die Kette von 4 Ammoniaken muss als sehr stabil angesehen werden, da sie beim Abbau der Luteoverbindungen zu den Purpureosalzen und weiter intact bleibt, während die einzeln stehenden Moleküle eliminirt werden.

Warum sich diese Kette nur einmal bildet und nicht wenigstens Nebenproducte auftreten, die dieselbe zwei- oder dreimal enthalten, ist nicht gut einzusehen.

Digitized by Google

Forderung kann keine structurchemische Formulirung gerecht werden, da es unmöglich ist, die 3 Moleküle Base auf die 2 Valenzen des Eisens in der Ferroform so zu vertheilen, dass nicht wenigstens die Function eines Moleküls von der der beiden anderen verschieden wäre.

Es ist mir wohl bewusst, dass den eben vorgebrachten Betrachtungen manches Subjective innewohnt, doch glaube ich, dass auf einem Gebiete wie dem der Metalliake, wo exacte Beweise so schwer zu finden sind, auch solche Beiträge nicht verschmäht werden dürfen.

Es erübrigt an dieser Stelle noch, von den rothen und gelben Färbungen zu sprechen, welche Pyridin-α-Carbonsäuren, und nur diese, mit Ferrosalzen liefern.

Wenngleich diese Färbungen mit der, die $\alpha\alpha$-Dipyridyl — gleiche Concentration vorausgesetzt — gibt, in Bezug auf Intensität gar nicht verglichen werden können und Säuren und Alkalien gegenüber äusserst unbeständig sind, ist die Möglichkeit, dass hier Verbindungen ähnlicher Art vorliegen, nicht von der Hand zu weisen.

Durch die Unbeständigkeit der zweifellos vorhandenen Verbindungscomplexe (picolinsaures Eisenoxydul kann doch unmöglich rothgelb gefärbt sein) wird die Untersuchung sehr erschwert, soll aber doch versucht werden.

Endlich sei nur ganz beiläufig auf Folgendes hingewiesen. Die für die physiologische Chemie so wichtigen eisenhaltigen Verbindungen, Hämatin und salzsaures Hämin, sind ihrer ganzen Natur nach keine Salze des Eisens. Über die Art, wie das Eisen gebunden ist, können wir nicht viel aussagen, doch dürfte es kaum einer Eisencyangruppe angehören. Bei künftigen Studien über diese Substanzen wird die Möglichkeit, dass hier Metalliakverbindungen vorliegen, zu berücksichtigen sein.[1]

Tridipyridylnickelsalze.

Eine Nickellösung, in Dipyridyllösung eingetragen, verändert die Farbe von grün in rosenroth.

[1] Selbstverständlich hat die Farbe des Hämatins, die ja auch dem eisenfreien Spaltungsproduct, Hämatoporphyrin, zukommt, hiemit keinen Zusammenhang.

Digitized by Google

Zur Darstellung einer Sulfatlösung wurde 1 Molekül Nickelvitriol allmälig zu 3 Molekülen in Wasser suspendirtem Dipyridyl zugesetzt, wobei alles in Lösung geht.

Tridipyridylnickelbromür fällt aus der Sulfatlösung durch überschüssiges Bromkalium in dünnen, rosenrothen, sechsseitigen Täfelchen, die in circa 50 Theilen Wasser löslich, in concentrirter Bromkaliumlösung unlöslich sind.

Das Salz hat $6^1/_2$ Moleküle im Vacuum entweichendes Krystallwasser.

I. 0·2067 *g* gaben 0·0302 *g* Wasser und 0·0967 *g* Bromsilber.

II. 0·2245 *g* gaben 0·3687 *g* Kohlensäure, 0·0903 *g* Wasser und 0·0200 *g* Nickeloxydul.

III. 0·2060 *g* gaben 0·3377 *g* Kohlensäure und 0·0881 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3NiBr_2+6^1/_2H_2O$
	I.	II.	III.	
H_2O	14·61	—	—	14·56
Br	19·91	—	—	19·91
C	—	44·79	44·71	44·80
H	—	4·47	4·75	4·61
Ni	—	7·00	—	7·29

Verhalten der Sulfatlösung gegen Reagentien:

Kochsalz und Jodkalium fällen das Chlorür, beziehungsweise Jodür, in rosenrothen sechsseitigen Tafeln.

Bromwasser fällt gelb, amorph.

Kaliumbichromat fällt aus sehr verdünnter, neutraler Lösung hellgelbe, dünne, sechsseitige, übereinander geschobene Tafeln.

Platinchlorwasserstoff fällt aus grösster Verdünnung kleine hellgelbe Krystallsterne von der Form des Tridipyridylferrochloroplatinates.

Sublimat fällt die schwach saure oder neutrale Lösung amorph, fast weiss; wird der Niederschlag mit Salzsäure gelöst, so scheiden sich beim Reiben rasch rhombische Tafeln aus.

Digitized by Google

Rhodankalium fällt sehr dünne, sechsseitige, hell rosenrothe, seidenschimmernde Blättchen.

Ferrocyankalium fällt aus neutraler Lösung zu Morgensternen gruppirte, kurze Nadeln, aus angesäuerter, neben diesen breite dünne Platten von gelber Farbe.

Ferricyankalium fällt aus neutraler oder angesäuerter Lösung undeutliche Krystalle.

Pikrinsäure fällt gelb, amorph.

Triphenantrolinnickelsalze.

Die Darstellung des Bromürs geschah wie die der vorigen Verbindung; es bildet rosenrothe, lange, schmale, schief abgeschnittene, vier- und sechsseitige Tafeln, ist in Wasser ziemlich, in Bromkaliumlösung kaum löslich. Es enthält 7, im Vacuum entweichende Wassermoleküle.

0·5732 *g* gaben 0·0839 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3NiBr_2+7\,H_2O$
H_2O.....	14·64	14·24

Analyse der trockenen Verbindung:

I. 0·2569 *g* gaben 0·5319 *g* Kohlensäure, 0·0716 *g* Wasser und 0·0232 *g* Nickeloxydul.

II. 0·1931 *g* gaben 0·0951 *g* Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3NiBr_2$
	I.	II.	
C.....	56·47	—	56·94
H.....	3·10	—	3·16
Ni	7·09	—	7·72
Br	—	20·96	21·09

Die Sulfatlösung gibt folgende Reactionen:

Mit Kochsalz einen wie das Bromür krystallisirten Niederschlag.

Digitized by Google

Mit Jodkalium rosenrothe, vier- und sechsseitige Tafeln.

Mit Bromwasser einen amorphen gelben, mit Jod in Jodkalium einen amorphen braunen Niederschlag.

Mit Platinchlorwasserstoff in sehr verdünnter Lösung sehr wechselnde, gelbe Krystalle, bald vierseitige Tafeln, bald briefcouvertartige Formen, bald feine, zu Drusen gruppirte Nadeln; mit der Zeit verwandeln sich alle in die letzteren.

Mit Goldchlorwasserstoff entsteht ein schmutzig gelber, amorpher Niederschlag.

Kaliumbichromat fällt gelbe, rechteckige, kleine, durch zwei Punkte an den Schmalseiten auffällige Krystalle.

Rhodankalium fällt hell rosenfarbene, fast quadratische Tafeln.

Ferrocyankalium fällt aus schwach saurer Lösung gelbe sechsseitige Tafeln.

Ferricyankalium fällt die neutrale Lösung nicht, aus der salzsauren scheiden sich etwas gekrümmte, zangenartig gekreuzte, gelbe, grünlich schillernde Nadeln aus.

Pikrinsäure fällt einen öligen, amorph erstarrenden Niederschlag.

Tridipyridylcobaltosalze.

Aus der aus Dipyridyl und Cobaltsulfat wie oben erhaltenen Sulfatlösung, welche braungelb gefärbt ist, fällt Bromkalium das Bromür als gelbe, sechsseitige Tafeln aus. Es ist in circa 100 Theilen Wasser löslich, nicht in Bromkaliumlösung. Das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure.

0·1779 *g* gaben 0·0258 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3CoBr_2+6^1/_2H_2O$
H_2O.....	14·50	14·56

Das wasserfreie Salz ergab folgende Zahlen:

I. 0·1507 *g* gaben 0·2881 *g* Kohlensäure und 0·0507 *g* Wasser
II. 0·1955 *g* gaben 0·1070 *g* Bromsilber und 0·0167 *g* Cobalt.[1]

[1] Elektrolytisch.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $(C_{10}H_8N_2)_3CoBr_2$
	I.	II.	
C	52·14	—	52·43
H	3·74	—	3·50
Br	—	23·29	23·30
Co	—	8·54	8·53

Aus der Sulfatlösung werden durch Kochsalz und durch Jodkalium die den Krystallen des Bromürs gleichenden des Chlorürs und Jodürs ausgefällt.

Eine Bromürlösung gibt folgende Reactionen:

Bromwasser fällt einen amorphen, gelben, Jod in Jodkalium einen braunen Niederschlag.

Kaliumbichromat fällt die neutrale Lösung nicht, in der angesäuerten entsteht eine ölige Trübung.

Platinchlorwasserstoffsäure fällt aus neutraler Lösung zu Sternen gruppirte, zackige, kleine Nadeln, ähnlich wie Tridipyridylferrochloroplatinat aussehend.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt einen zunächst amorphen Niederschlag, der sich in schmale sechsseitige Tafeln umwandelt.

Rhodankalium fällt einen öligen Niederschlag, der bald krystallinisch wird, indem sechsseitige Tafeln und kurze Säulen, sowie zahnradähnlich Aggregate entstehen.

Ferrocyankalium erzeugt eine intensiv blaue Lösung, aus der verdünnte Salzsäure graublaue amorphe Flocken fällt.

Ferricyankali erzeugt keinen Niederschlag.

Pikrinsäure fällt ein gelbes, amorph erstarrendes Öl.

Triphenantrolincobaltosalze.

Die wie oben hergestellte braungelbe Sulfatlösung lässt auf Zusatz von Kochsalz, das Chlorür, hellgelbe, sechsseitige, oft schmale nadelförmige Tafeln, auf Zusatz von Jodkalium, das Jodür, gelbe vier- und sechsseitige Tafeln und Prismen, auf Zusatz von Bromkalium, das Bromür, in Form von vierseitigen Prismen und sechsseitigen Tafeln und Nadeln fallen.

Digitized by Google

Das letztere wurde aus Wasser umkrystallisirt und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0·3048 *g* lufttrockener Substanz verloren im Vacuum 0·0486 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3CoBr_2+8H_2O$
H_2O	15·95	15·95

0·2410 *g* getrocknetes Salz gaben 0·5019 *g* Kohlensäure und 0·0685 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)_3CoBr_2$
C	56·76	56·94
H	3·16	3·16

Eine wässerige Lösung des Bromürs zeigt folgendes Verhalten:

Bromwasser fällt einen dunkelgelben, durch Salzsäure hellgelb werdenden Niederschlag.

Jod in Jodkalium fällt einen braunen amorphen Niederschlag.

Platinchlorwasserstoff fällt einen gelben, aus sehr kleinen, prismatischen Kryställchen bestehenden Niederschlag.

Goldchlorwasserstoff fällt gelb, amorph.

Kaliumbichromat erzeugt eine amorphe, sich sogleich in gelbe, wetzsteinartige, gekrümmte Nadeln umwandelnde Fällung.

Sublimat fällt amorph.

Rhodankalium zunächst amorph, bald tritt Umwandlung ein in rechteckige chamoisgelbe Tafeln und Prismen.

Ferrocyankalium gibt eine blaugrüne Färbung, in angesäuerter Lösung einen schmutziggrünen Niederschlag.

Ferricyankalium erzeugt einen Niederschlag aus dicken, gelben, sechsseitigen Tafeln und Prismen.

Pikrinsäure fällt gelb, amorph.

Digitized by Google

Die beschriebenen Verbindungen von Dipyridyl sind Phenantrolin mit Cobalt und Nickelsalzen, vom Typus der Hexamminverbindungen, sind nicht das einzige Product der Reaction.

Wenn man bei der Darstellung der Nickelverbindungen von der angegebenen Darstellungsart abweicht, indem man umgekehrt die Base in die Nickellösung allmälig einträgt, so geht die sonst theoretische Ausbeute an Bromür zurück und sinkt bei dreifachem Überschuss des Nickelsalzes auf circa 60%.

In der Mutterlauge befindet sich in diesem Falle eine Nickelverbindung, welche in Form von glänzenden blauen Krystallen isolirt werden kann, und die auf 1 Molekül Nickel weniger als 3 Moleküle Base enthält.

Bei der Gewinnung der Cobaltverbindungen lassen sich auch unter Anwendung der theoretischen Mengen der Bestandtheile kaum 50% der berechneten Menge der Hexamminbasen gewinnen.

Die entstehende Sulfatlösung ist braungelb gefärbt und behält die Farbe nach Ausfällung des Bromürs und überschüssigem Bromkalium, trotzdem dieses alles Hexamminsalz entfernt. Bei langem Stehen der Mutterlauge scheiden sich aus dieser compacte violette Krystalle aus, die in Wasser mit derselben Farbe (schwer) löslich sind. Diese Krystalle werden als Hauptproduct erhalten, wenn Dipyridyl, beziehungsweise Phenantrolin in eine warme Lösung von überschüssigem Cobaltsalz eingetragen werden.

Sie enthalten ebenfalls weniger Base als die oben beschriebenen.

Alle diese Verbindungen harren noch einer näheren Untersuchung.

Kupferverbindungen des Dipyridyls und Phenantrolins.

Es existiren zwei Reihen von Verbindungen, die auf 1 Molekül Kupfer 1, beziehungsweise 2 Moleküle Base enthalten. Die letzteren entstehen aus Kupfersalz und überschüssiger Base, verlieren 1 Molekül Base leicht durch Säuren und durch Ferrosalze, hiebei in die einfacher zusammengesetzten Salze übergehend. Sie sind noch ungenügend untersucht. Die ersteren sind ausserordentlich stabil, werden durch

Digitized by Google

Säuren nicht zersetzt und entstehen aus überschüssigem Kupfersalz und der Base in beliebig stark saurer Lösung, sogar in der Siedehitze.

Dipyridylkupfersulfat fällt beim Vermischen von Kupfersulfat mit nicht überschüssigem Dipyridyl oder Dipyridylsulfat, auch bei Anwesenheit überschüssiger Schwefelsäure in feinen, dünnen, trüb himmelblauen, in Wasser sehr schwer, in Sulfaten noch schwieriger löslichen Nadeln, die 2 Moleküle Wasser enthalten. Dieses entweicht nicht im Vacuum, kaum bei 100°, vollständig bei 130—150°.

I. 0·2427 *g* gaben 0·0536 *g* Kupferoxyd.
II. 0·2343 *g* gaben 0·1534 *g* Baryumsulfat.
III. 0·3022 *g* gaben 0·0665 *g* Kupferoxyd.
IV. 0·2449 *g* gaben 0·263 *g* Wasser und 0·0530 *g* Kupferoxyd.
V. 0·2270 *g* gaben 0·2815 *g* Kohlensäure, 0·0715 *g* Wasser und 0·0511 *g* Kupferoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für $C_{10}H_8N_2CuSO_4+2H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	V.	
H_2O ...	—	—	—	10·74	—	10·26
C	—	—	—	—	33·82	34·18
H	—	—	—	—	3·50	3·42
Cu ....17·60		—	17·55	17·26	17·93	17·95
SO_4....	—	26·98	—	—	—	27·35

Dipyridylkupferchlorid aus Kupferchlorid und Dipyridyl (Salzsäure hindert die Bildung nicht) bildet grüne, compacte, undeutlich ausgebildete Krystalle, die, in Wasser ziemlich löslich, durch Salzsäure oder Chloride ausgesalzen werden.

Die Verbindung enthält kein Krystallwasser.

I. 0·2667 *g* gaben 0·0728 *g* Kupferoxyd.
II. 0·4056 *g* gaben 0·3984 *g* Chlorsilber.
II. 0·2388 *g* gaben 0·3634 *g* Kohlensäure und 0·0655 *g* Wasser.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_8N_2CuCl_2$
	I.	II.	III.	
Cu	21·78	—	—	21·80
Cl	—	24·30	—	24·46
C	—	—	41·50	41·34
H	—	—	3·05	2·76

Die Lösung des Chlorides in Wasser gibt folgende Reactionen:

Concentrirte Bromkaliumlösung fällt braune, sehr flächenreiche; abgerundete Körner, die in reinem Wasser mit blaugrüner Farbe löslich sind, und durch Bromkalium, wie beschrieben, gefällt werden.

Jodkalium fällt aus sehr grosser Verdünnung einen braunen unlöslichen Niederschlag, der sich in wenigen Secunden in einen grünlichgelben, undeutlich krystallinischen umwandelt. Die Umwandlung ist äusserst charakteristisch.

Bromwasser gibt eine amorphe, gelbe, Jod in Jodkalium eine amorphe braune Fällung.

Platinchlorwasserstoffsäure im Überschuss fällt aus der concentrirten Lösung zu schmetterlingsartigen Formen gruppirte, dünne, sechsseitige, grüngelbe Blättchen.

Goldchlorwasserstoffsäure fällt aus beliebig grosser Verdünnung schöne, hellgrüne, meist zu Drusen vereinigte Nädelchen.

Kaliumbichromat fällt grünlichgelbe, zu Sternen gruppirte Nadeln.

Sublimat erzeugt allmälig sternförmig vereinigte, kleine Nädelchen.

Rhodankalium fällt amorph, zeisiggrün.

Ferrocyankalium fällt grauviolett amorph, Ferricyankalium grünlichgelb, gelatinös.

Pikrinsäure erzeugt einen grüngelben amorphen Niederschlag.

Phenantrolinkupfersulfat, in derselben Weise erhalten wie die entsprechende Dipyridylverbindung, bildet grünblaue, kurze, dicke, flächenreiche Nadeln und ist in Wasser schwer,

Digitized by Google

in Sulfaten fast unlöslich. Die Analyse stimmt am besten auf einen Gehalt von $2^1/_4$ Molekülen Krystallwasser.[1] Dasselbe entweicht nicht im Vacuum, erst bei 150° geht es vollständig fort.

I. 0·2853 *g* gaben 0·3916 *g* Kohlensäure, 0·0803 *g* Wasser und 0·0598 *g* Kupferoxyd.

II. 0·2854 *g* gaben 0·0308 *g* Wasser ab und lieferten 0·0590 *g* Kupferoxyd.

III. 0·3606 *g* gaben 0·2207 *g* Baryumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{12}H_8N_2)CuSO_4$	
	I.	II.	III.	$+2H_2O$	$+2^1/_2H_2O$
H_2O	—	10·79	—	9·60	11·72
C	37·43	—	—	38·40	37·50
H	3·13	—	—	3·20	3·39
Cu	16·72	16·49	—	16·80	16·41
SO_4	—	—	25·22	25·00	25·60

Phenantrolinkupferchlorid, wie die entsprechende Dipyridylverbindung erhalten, bildet leuchtend grüne, rauhe, knotige Nadeln, die aus wässeriger Lösung durch Salzsäure oder Chloride fast vollständig gefällt werden.

Die Verbindung verliert ihr Krystallwasser schon im Vacuum.

0·2312 *g* gaben 0·0121 *g* Wasser ab.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_8N_2CuCl_2+H_2O$
H_2O	5·23	5·42

Die trockene Verbindung lieferte folgende Zahlen:

I. 0·1902 *g* gaben 0·3190 *g* Kohlensäure und 0·0483 *g* Wasser.

II. 0·2191 *g* gaben 0·1988 *g* Chlorsilber und 0·0440 *g* Kupfer.[2]

[1] Es mag leicht sein, dass die bei 150° getrocknete Substanz noch eine Spur Wasser enthalten hat. Mit Rücksicht auf Zersetzung derselben konnte ich die Temperatur nicht höher steigern.

[2] Elektrolytisch.

Digitized by Google

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_8N_2CuCl_2$
C	45·74	—	45·89
H	2·72	—	2·55
Cl	—	22·44	22·61
Cu	—	20·08	20·07

Die wässerige Chloridlösung gibt folgende Reactionen:

Bromkalium im Überschuss fällt braun, in Wasser mit grünlichblauer Farbe lösliche, offenbar durch Erstarren eines zunächst gefällten Öles gebildete Krystallkörner, die sich rasch verändern, indem sie zu büschelförmig geordneten Nadeln und sanduhrförmigen Gebilden auswachsen.

Jodkalium fällt aus verdünnter Lösung amorph schwarzbraun, aus sehr verdünnter, höchstens $^1/_{20}$procentiger Lösung schmutziggelb (sehr charakteristisch).

Bromwasser fällt amorph gelb, Jod in Jodkalium braun.

Platinchlorwasserstoffsäure erzeugt aus kleinen Nädelchen bestehende grünlichgelbe Sternchen.

Goldchlorwasserstoff fällt aus grosser Verdünnung feine grünliche Nadeln.

Kaliumbichromat erzeugt einen voluminösen gelben Niederschlag, der aus relativ grossen, äusserst dünnen Tafeln besteht.

Sublimat fällt amorph.

Rhodankalium erzeugt einen mattgrünen flockigen Niederschlag.

Ferrocyankalium und Ferricyankalium fällen gelatinöse Niederschläge, ersterer ist graublau, letzterer gelb.

Pikrinsäure liefert eine leuchtend gelbgrüne, flokige, in Salzsäure unlösliche Fällung

Anhang.

Zinkverbindungen. Eine mit Dipyridyl versetzte Zinksulfatlösung lässt das Dipyridyl durch Ferrosalze nicht erkennen. (In der Wärme oder nach Zusatz von Ammoniak tritt die

Digitized by Google

Reaction ein.) Aus der Lösung fällt Kochsalz weisse Nadeln, Bromkalium zu Drusen gruppirte stumpfe Nadeln, Jodkalium kleine schiefe Prismen, Platinchlorwasserstoff grünlich schillernde, kleine stumpfe Nadeln und federartig gruppirte Aggregate. Rhodankalium fällt einen flockigen Niederschlag, Sublimat feine Nadeln.

Alle Reactionen treten schon in grosser Verdünnung ein. Ganz analog verhält sich Phenantrolin.

Aus der Lösung von mit Zinksulfat versetztem Phenantrolin fällt Kochsalz kleine stumpfe Nadeln, Bromkalium und Jodkalium Krystallkörner, Platinchlorwasserstoff und Kaliumbichromat undeutliche Krystalle, Rhodankalium einen weissen flockigen Niederschlag.

Cadmiumverbindungen. Aus der Lösung von Dipyridyl in Cadmiumsulfat fällt durch Kochsalz das Chlorid in weissen Tafeln, durch Bromkalium das Bromid in farblosen Nadeln. Das Jodid fällt aus ausserordentlicher Verdünnung in Form von sägeartig gezähnten Blättchen.

Das Chloroplatinat bildet kaum wahrnehmbare Kryställchen, das Rhodanat fällt als amorpher, sich bald in verästelte Nadeln umwandelnder Niederschlag.

Kaliumbichromat bildet sehr schöne, gelbe, scharf gezeichnete Nadeln.

Phenantrolin löst sich in Cadmiumsulfat auf, bei einiger Concentration fällt sehr rasch das schwer lösliche Sulfat aus.

Kochsalz fällt aus der sehr verdünnten Lösung kleine rhombische Prismen, Bromkalium sechsseitige Tafeln, Jodkalium fällt aus mehr als 100.000facher Verdünnung kleine stumpfe Nadeln; Platinchlorwasserstoffsäure liefert undeutliche, zu Rosetten angeordnete Krystalle, Rhodankalium sehr kleine unscharfe Kryställchen, Kaliumbichromat schiefe Prismen und Nadeln.

Chromiverbindungen. Setzt man zu einer Dipyridyllösung eine verdünnte Lösung von Chromichlorid, so entsteht eine nicht sehr dunkel weinrothe Lösung. Eisenvitriol reagirt auf dieselbe nicht momentan, aber ziemlich rasch.

Aus dieser Lösung fällt Rhodankalium einen rothen, amorphen, Platinchlorwasserstoffsäure einen rosenrothen, aus sich kreuzenden Tafeln bestehenden Niederschlag.

Digitized by Google

Ferriverbindungen. Es wurde schon erwähnt, dass Dipyridyl und Phenantrolin sich in Eisenchloridlösung auflösen. Bei Anwendung von 1 Molekül Eisenchlorid und 3 Molekülen Dipyridyl entsteht eine braune Lösung, die mit verschiedenen Fällungsmitteln amorphe Niederschläge gibt. Rhodankalium erzeugt auch nach dem Ansäuern einen dunkel purpurfarbenen Niederschlag, die darüberstehende Flüssigkeit ist farblos.

Zu 3 Molekülen Phenantrolinhydrat wurden allmählig in 6 gleichen Portionen 3 Moleküle Eisenchlorid zugesetzt, und nach jedesmaligem Zusatz wurden Proben gezogen. Es zeigte sich, dass die braune Lösung, nachdem sie etwas mehr als 1 Molekül Ferrichlorid enthielt, mit Eisenvitriol nicht sofort und nur schwach geröthet wurde, so dass anzunehmen ist, dass eine Verbindung von 1 Molekül Ferrisalz mit 3 Molekülen Phenantrolin existirt, anderseits mussten mehr als 3 Moleküle Eisenchlorid zugesetzt werden, bis die über dem durch Rhodankalium erzeugten rothbraunen Niederschlag stehende Flüssigkeit deutlich gefärbt war; demnach scheint auch eine Verbindung von gleichen Molekülen zu existiren.

Das Studium der hier nur skizzirten Verbindungen von Zinksalzen, Cadmiumsalzen etc. wird fortgesetzt, und ich behalte mir vor, weitere dem $\alpha\alpha$-Dipyridyl analog gebaute Basen in den Kreis meiner Untersuchungen zu ziehen.

Digitized by Google

Digitized by Google

SITZUNGSBERICHTE

DER

KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE CLASSE.

CVII. BAND. X. HEFT.

ABTHEILUNG II. b.

ENTHÄLT DIE ABHANDLUNGEN AUS DEM GEBIETE DER CHEMIE.

Digitized by Google

Digitized by Google

XXV. SITZUNG VOM 1. DECEMBER 1898.

Erschienen: Denkschriften, 66. Band, I. Theil.

Der Vorsitzende, Herr Präsident E. Suess, theilt mit, dass das Bureau der kaiserlichen Akademie die Ehre hatte, heute zur Mittagsstunde von Sr. kaiserl. Hoheit dem durchlauchtigsten Curator Herrn Erzherzog Rainer empfangen zu werden, um der Huldigung und den unterthänigsten Glückwünschen der kaiserlichen Akademie aus Anlass der Feier der 50jährigen Regierung Seiner Majestät des Kaisers Ausdruck zu geben.

Se. kaiserl. Hoheit versprach gnädigst, Seiner Majestät von diesem Schritte der kaiserlichen Akademie Kenntniss zu geben.

Von dem am 23. November erfolgten Ableben des wirklichen Mitgliedes, General-Secretärs und Secretärs der philosophisch-historischen Classe, Hofrath Professor

DR. ALFONS HUBER,

wurde in der Gesammtsitzung vom 24. November bereits Mittheilung gemacht und dem Beileide der Akademiker durch Erheben von den Sitzen Ausdruck gegeben.

Digitized by Google

Se. Eminenz der Cardinal-Fürst-Erzbischof Gruscha ladet zur Theilnahme an dem feierlichen Hochamte mit Te Deum in der Metropolitankirche zu St. Stephan am 2. December, als dem Tage des 50jährigen Regierungsjubiläums Seiner k. und k. Apostolischen Majestät, ein.

Der Vorsitzende spricht dem w. M. Herrn Prof. Becke für die seit der Resignation des w. M. Herrn Hofrathes Mach übernommene Stellvertretung der Secretärstelle den Dank aus.

Der prov. Secretär legt das im Auftrage Sr. k. und k. Hoheit des durchlauchtigsten Herrn Erzherzogs Ludwig Salvator, Ehrenmitgliedes der kaiserlichen Akademie, durch die Buchdruckerei H. Mercy in Prag eingesendete Druckwerk »Ustica« vor.

Herr Ingenieur Fréd. Hesselgren in Turin übersendet ein Manuscript, betitelt: »Étude sur la Gamme musicale et ses Intervalles harmoniques, Mémoire présenté à l'Académie Impériale des Sciences de Vienne«.

Herr Prof. Luigi Cremona in Rom dankt für seine Wahl zum ausländischen correspondirenden Mitgliede dieser Classe.

Das w. M. Herr Hofrath Dr. L. Schmarda übersendet eine Abhandlung von Prof. Dr. Alfred Nalepa: »Zur Kenntniss der Gattung *Eriophyes* Sieb., em. Nal.«

Das w. M. Herr Prof. Dr. F. Lippich in Prag übersendet eine Abhandlung von Dr. Egon v. Oppolzer, betitelt: »Die photographische Extinction«.

Das c. M. Herr Prof. Dr. R. v. Wettstein übersendet eine im botanischen Institute der deutschen Universität in Prag ausgeführte Arbeit des Herrn P. C. A. Fuchs, betitelt: »Untersuchungen über *Cytisus Adami*«.

Das c. M. Herr Prof. H. Molisch in Prag übersendet eine Arbeit unter dem Titel: »Botanische Beobachtungen auf Java. II. Abhandlung: Die Secretion des Palmweins und ihre Ursachen«.

Digitized by Google

Das w. M. Herr Director E. Weiss überreicht eine Abhandlung: »Über die Berechnung der wahren Anomalie in stark excentrischen Bahnen«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Vogl, Dr. A. E.: Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchung auf ihre Echtheit, ihre Verunreinigungen und Verfälschungen. Wien und Leipzig, 1898. 8°.

Nettl, Dr. Anton: Die elektrolytische Gewinnung von Ätznatron, Ätzkali und Chlorkalk. Prag, 1898. 8°.

Schwab, P. Franz: Beiträge zur Witterungskunde von Oberösterreich im Jahre 1897. Linz, 1898 8°.

Digitized by Google

XXVI. SITZUNG VOM 9. DECEMBER 1898.

Das k. k. Ministerium für Cultus und Unterricht übermittelt den VIII. Band des im Wege des k. und k. Ministeriums des Äussern eingelangten Werkes: »Le opere di Galileo Galilei. Edizione nazionale sotto gli auspicii di Sua Maestà il Re d'Italia».

Der prov. Secretär bringt einen weiteren Bericht des w. M. Herrn Prof. D. H. Müller über die südarabische Expedition de dato 21. November l. J. aus Aden zur Kenntniss.

Die Herren Regierungsrath Dr. J. M. Eder und E. Valenta sprechen für die ihnen von der kaiserlichen Akademie bewilligte Subvention von 200 fl. behufs Anschaffung von Materialien zur Fortsetzung ihrer Arbeiten über das Spectrum des Chlors den Dank aus.

Das w. M. Herr Oberbergrath Dr. E. v. Mojsisovics legt namens der Erdbeben-Commission einen Bericht des Erdbeben-Referenten für die böhmischen Gebiete von Böhmen, Herrn Prof. Dr. J. N. Woldřich, über die unterirdische Detonation von Melnik in Böhmen vom 6. April 1898 vor, welcher als IX. Stück der Mittheilungen der akademischen Erdbeben-Commission in den Sitzungsberichten abgedruckt werden wird.

Herr Hofrath Prof. Dr. Philipp Knoll übersendet eine Arbeit aus dem Institute für experimentelle Pathologie in Prag von Dr. Rudolf Funke unter dem Titel: »Über die Schwankungen des Fettgehaltes fettführender Organe im Kreislaufe des Jahres. Eine histologisch-biologische Studie an Amphibien und Reptilien.«

Digitized by Google

XXVII. SITZUNG VOM 15. DECEMBER 1898.

Der prov. Secretär bringt einen weiteren Bericht der Herren Graf Landberg und Prof. Dr. H. Müller über die südarabische Expedition, ddo. 27. November l. J., Bal Hâf, zur Kenntniss.

Die Leitung des ärztlichen Lesezimmers des k. k. Allgemeinen Krankenhauses in Wien spricht den Dank für die Gewährung ihres Ansuchens um Betheilung mit den Sitzungsberichten (Abtheilung II. b) aus.

Das c. M. Herr Prof. Dr. G. Haberlandt in Graz übersendet eine Arbeit: »Über den Entleerungsapparat der inneren Drüsen einiger Rutaceen«.

Herr Prof. W. Binder in Wien übersendet eine Abhandlung unter dem Titel: »Über das quadratische Contact-Theorem höherer Plancurven«.

Das w. M. Herr Regierungsrath Prof. Dr. F. Mertens überreicht eine Abhandlung: »Über eine Eigenschaft der Riemann'schen ζ-Function«.

Das w. M. Prof. Franz Exner legt die 14. Mittheilung der von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Dr. E. Haschek ausgeführten Untersuchung über die ultravioletten Funkenspectra der Elemente vor.

Das w. M. Herr Prof. Dr. G. v. Escherich legt die III. Mittheilung seiner Abhandlung: »Die zweite Variation der einfachen Integrale« vor.

Das w. M. Herr Oberbergrath Ed. v. Mojsisovics verliest eine die südarabische Expedition betreffende Mittheilung des Herrn Dr. F. Kossmat.

Digitized by Google

Herr Dr. Friedrich Bidschof, Assistent an der k. k Universitäts-Sternwarte zu Wien, macht eine Mittheilung über den Lauf des am 13. August 1898 von dem Astronomen der Berliner »Urania«, Herrn G. Witt, auf photographischem Wege entdeckten Asteroiden (433), welcher sich innerhalb der Bahn des Planeten Mars um die Sonne bewegt.

Herr Dr. Max Šoštarić legt eine im pflanzenphysiologischen Institute der k. k. Universität in Wien ausgeführte Arbeit, betitelt: «Anatomische Untersuchungen über den Bau des Stammes der Salicineen« vor.

Herr Privatdocent Dr. Sigmund Fränkel in Wien überreicht eine Arbeit aus dem II. chemischen Universitäts-Laboratorium: »Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung (II. Mittheilung: Über die Reindarstellung der sogenannten Kohlehydratgruppe des Eiweisses)«.

Selbständige Werke oder neue, der Akademie bisher nicht zugekommene Periodica sind eingelangt:

Beneden, Edouard van: Les Anthozoaires de la »Plankton-Expédition«. (Die Anthozoen der Plankton-Expedition.) Avec 16 planches, une carte et 59 figures dans le texte. Kiel und Leipzig, 1898; 8°.

Digitized by Google

Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung.[1]

(II. Mittheilung.)

Über die Reindarstellung der sogenannten Kohlehydratgruppe des Eiweisses

von

Dr. **Sigmund Fränkel.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Herrn Hofrathes Ad. Lieben an der k. k. Universität in Wien.

Die Vermuthung, dass im Eiweissmolekül Kohlehydratgruppen vorgebildet sind, ist gegründet auf Beobachtungen chemischer Natur, sowie auf Erfahrungen der Physiologen und Pathologen. So hat zuerst Berzelius gezeigt, dass bei Einwirkung von starken organischen Säuren auf Eiweiss Huminsäure, Zuckersäure und Oxalsäure entstehen, als deren Muttersubstanz der Zucker anzusprechen ist, welcher einen Theil des Proteïns ausmache. Anderseits sahen die Pathologen bei der schweren Form des Diabetes, wenn auch die Patienten lange Zeit eine absolut kohlehydratfreie Kost zu sich nahmen, eine sehr reiche Zuckerausscheidung im Harne, welche nur von Eiweiss abstammen kann. Dieser Zucker kann nun im Eiweissmolekül vorgebildet sein oder durch Lebensprocesse der Zellen aus den Eiweissspaltungsproducten im Organismus neu gebildet werden. Man hat diese beiden Probleme bald zu einem vereinigt und die erhaltenen Resultate zur Klärung beider verwerthet, aber, wie es sich aus der folgenden Untersuchung ergibt, mit Unrecht. Aber noch ein anderes Problem wurde

[1] Mit Unterstützung der kaiserl. Akademie in Wien ausgeführt.

Digitized by Google

damit verquickt, nämlich die Frage nach den reducirenden Eigenschaften des Eiweisses (Krukenberg, Drechsel), welche aber in gar keinem Zusammenhange mit der Frage nach den Kohlehydratgruppen im Eiweisse steht. Die unnöthige Verquickung dreier Probleme hat keineswegs zur Klärung und Lösung derselben beigetragen.

Es ist die Lösung der Frage nach der Kohlehydratgruppe des Eiweisses in mancherlei Hinsicht sehr wichtig. Vor Allem als Beitrag zur Constitution des Eiweissmoleküls, sowie auch für die eventuelle Aufklärung der so reichen Zuckerbildung aus Körpereiweiss beim schweren Diabetes. Ist überhaupt eine Kohlehydratgruppe im Eiweissmolekül vorgebildet, und wenn, reicht die Menge des vorhandenen Kohlehydrates aus, die reiche Zuckerbildung aus Eiweiss im Organismus zu erklären? Welche Natur hat diese Kohlehydratgruppe?

Dass der Organismus aus Eiweiss Kohlehydrat (Glykogen, Traubenzucker) bilden kann, beweisen die Versuche mit hungernden Thieren, welche ja in kurzer Zeit »kohlehydratfrei«, beziehungsweise glykogenfrei werden, hernach aber durch Verfütterung von ausgekochtem Fleisch reichlich Glykogen wieder aufspeichern können. Claude Bernard zeigte auch, dass Fliegenmaden, auf ausgekochtem Fleisch gezüchtet, viel Glykogen bilden. Die schönen Untersuchungen von v. Mering über den Phloridzindiabetes[1] stellten die Thatsache fest, dass bei hungernden kohlehydratfreien Thieren, welche mittelst Phloridzin diabetisch gemacht wurden, Zucker aus zersetztem Körpereiweiss und nicht etwa aus Fett entsteht, dass selbst im Hungerzustande dem Organismus die Fähigkeit zukommt, aus Eiweiss Kohlehydrat zu bilden; auf Grund seiner Versuche muss man annehmen, dass beim Zerfall des zugeführten oder des Körpereiweisses auch im normalen Organismus Kohlehydrat, respective Traubenzucker gebildet wird.

20 *g* Eiweiss mit 3·4 *g* Stickstoff lassen, nach v. Mering, nach Abtrennung des Stickstoffs als kohlensaures Ammon, welches direct nach Abgabe von Wasser in Harnstoff übergeht, so viel Kohlenstoff übrig, dass aus ihm unter Wasseraufnahme

[1] Zeitschrift für klinische Medicin, XVI, 431—446.

Digitized by Google

27 *g* Zucker erhalten werden könnten. Es können demnach theoretisch im Eiweiss auf 1 *g* Stickstoff 8 *g* Zucker oder auf 1 *g* Harnstoff 4 *g* Zucker kommen. Im v. Mering'schen Versuche bei Hungerthieren, die mit Phloridzin gefüttert waren, haben sich nun aus 20 *g* Eiweiss, beziehungsweise 100 *g* Fleisch 11·8 *g* Zucker gebildet, während theoretisch aus 100 *g* Fleisch 27 *g* Zucker sich bilden könnten. In einem anderen, unter gleichen Bedingungen angestellten Versuche lieferte das Hungerthier auf 20 *g* zersetztes Eiweiss 17 *g* Zucker.

Beim Diabetes des Hundes nach Pankreasexstirpation konnte O. Minkowski[1] zeigen, dass im Hungerzustande oder bei reiner Fleischnahrung ein auffallendes Verhältniss zwischen der ausgeschiedenen Zucker- und Stickstoffmenge besteht; auf 1 Theil Stickstoff werden 2·7—2·8 Theile Zucker im Harne abgeschieden. Da nun auf der Höhe des Pankreasdiabetes keine nennenswerthen Zuckermengen im Organismus mehr verbraucht werden, so entstehen aus je 100 *g* zerfallenden Eiweisses im Körper mindestens 45 *g* Kohlehydrat.

Auch Prausnitz[2] kam durch Gesammtbestimmung der Kohlehydrate von Thieren vor und nach der Verfütterung von Phloridzin zu dem Resultate, dass auch beim hungernden Thiere eine nicht unbeträchtliche Menge von Zucker, und zwar aus dem zersetzten Eiweisse gebildet wird.

Auf anderem Wege konnte H. Thierfelder dieselbe Thatsache erweisen, indem er durch Hunger glykogenfreie Thiere mit Chloralhydrat und Dimethyläthylcarbinol fütterte und nun gepaarte Glykuronsäuren im Harne nachwies, und dies in Mengen, welche nicht aus noch vorhandenem Glykogen stammen können. Es ergibt sich aus seinen Untersuchungen der Schluss, dass als Quelle des Zuckers, beziehungsweise der von ihm derivirenden Glykuronsäure nur das Eiweiss des Körpers in Anspruch genommen werden kann. Zu demselben Resultate ist durch eine Beweisführung anderer Art Seegen gelangt; es würde zu weit führen, auf diese in ihrer Gesammtheit nicht eindeutigen Versuche hier einzugehen.[3]

[1] Berl. klinische Wochenschrift, 1892, Nr. 5.

[2] Zeitschrift für Biologie, XXIX, 168—174.

[3] Seegen, Zuckerbildung im Thierkörper. Berlin, 1890.

Digitized by Google

Die Versuche der Chemiker, dem Problem näher zu treten, haben durchaus nicht übereinstimmende und auch keine sicheren Resultate gefördert, umso mehr als nicht alle Beobachter und Untersucher das chemische Problem an sich zu lösen gesucht haben, nämlich welche Gruppe im Eiweiss es ist, welche die verschiedenartigen Reactionen bedingt, auf Grund deren man annehmen muss, dass im Eiweiss eine vorgebildete Kohlehydratgruppe ist, und weil insbesonders einige Forscher nicht mit reinem Eiweiss gearbeitet haben, sondern mit Eiweiss, welches mit Ovomukoid etc. vermischt war, mit Körpern, in denen das Vorhandensein einer Seitenkette von leicht abspaltbarem Kohlehydrat uns bekannt ist. Störend für die physiologischen Chemiker war insbesonders die stete Berücksichtigung der Diabetestheorie, welche, wie ich zeigen werde, mit den chemischen Resultaten der Untersuchung der Frage nach dem Kohlehydratgehalt des Eiweisses durchaus nicht zusammenhängt, wenn auch die Diabetesforschung immer wieder Untersuchungen dieser Art veranlasste.

Ich habe schon Eingangs der Beobachtung Berzelius' gedacht, dass durch Einwirkung von starken Säuren auf Eiweiss Huminsäure, Zuckersäure und Oxalsäure gebildet wird. Da aber das Ausgangsmaterial dieses Forschers nach unseren Kenntnissen als mit uns bekannten Kohlehydraten und Kohlehydratverbindungen vermischt angesehen werden muss, erwähne ich Berzelius nur der Vollständigkeit halber.

Schützenberger[1] ist eigentlich der Erste, welcher mit reinem Material eine grundlegende Beobachtung gemacht hat. Umso mehr ist es zu verwundern, dass seine Angaben überhaupt nicht in die Literatur übergegangen und von fast keinem der Forscher nach der Kohlehydratgruppe des Eiweisses erwähnt werden. Vielleicht ist dies dem Umstande zuzuschreiben, dass Schützenberger seiner Beobachtung nur nebenbei erwähnt und sie in die zusammenfassende Darstellung seiner Untersuchungen über die Spaltung des Eiweisses mit Baryt in den »Annales de chimie« gar nicht aufgenommen hat. Bei der

[1] Schützenberger, Bulletin de la société chimique, XXIII, 171, 248, 251.

Digitized by Google

Spaltung von coagulirtem und mit Wasser gut gewaschenem Hühnereiweiss (also frei von Ovomukoid und Traubenzucker) mittelst starker Schwefelsäure fand er in den Mutterlaugen nach dem Ausfällen mit salpetersaurem Quecksilberoxyd einen stickstofffreien Körper, welcher Fehling'sche Lösung energisch reducirte, mittelst Blei und Ammoniak fällbar ist, von salpetersaurem Quecksilberoxyd nicht gefällt wird und Glukose oder ein analoger Körper zu sein scheint. Bei der Spaltung von gleicherweise dargestelltem und gereinigtem Hühneralbumin mit Baryt bei 100° C. durch 120 Stunden zeigten sich die Barytsalze in geringem Verhältnisse vermischt mit einem in Alkohol unlöslichen, stickstofffreien, mit Blei und Ammoniak fällbaren Körper, welcher, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, sich in einen Fehling'sche Lösung reducirenden Körper verwandelt, während der ursprüngliche Körper nicht reducirt. Salpetersäure oxydirt ihn zu Oxalsäure. Der Körper enthält C 42·8%, H 6·56%. Schützenberger vergleicht ihn mit Dextrin und sagt: »Évidemment il y a un lieu entre l'apparition d'un corps cellulosique dans l'expérience de la baryte et d'une matière reduisant la liquer de Fehling dans le dédoublement sulfurique«. Als Muttersubstanz dieses Dextrins findet er nämlich einen in absolutem Alkohol unlöslichen Körper $C_{12}H_{28}N_4O_8$ oder $C_6H_{14}N_2O_4$. »Ce serait une amide cellulosique et c'est de lui que dériverait la petite quantité de matière dextrineuse trouvée.« Die Menge dieser Substanz ist so gering, dass Schützenberger bei seinen Berechnungen der quantitativen Verhältnisse der Spaltungsproducte von den 72 C der Lieberkühn'schen Eiweissformel nur ein Kohlenstoffatom für die Amidocellulose und noch für Essigsäure rechnet, was ja aus dem Grunde zulässig ist, da man die C_{72} dieser Eiweissformel n-mal nehmen kann.

Eine Reihe weiterer Untersuchungen führte zu recht widersprechenden Resultaten. C. Wehmer und B. Tollens[1] konnten aus Caseïn, Fibrin, Nackenband, also aus eigentlichen Proteïnstoffen, keine Lävulinsäure durch Kochen mit wässeriger Salzsäure oder Schwefelsäure abspalten, während alle eigentlichen Kohlehydrate bei diesem Verfahren Lävulinsäure geben

[1] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., XIX, 707, 708.

Digitized by Google

müssen. Es enthalten also die Proteïnstoffe keine durch Salzsäure isolirbare Kohlehydratgruppe. Hingegen erhielt L. v. Udránszky[1] beim Erhitzen von Fibrin und Globulin mit concentrirter Schwefelsäure ein Furfuroldestillat, welche Furfurolbildung nach seiner Ansicht »zum ersten Male auf chemischem Wege nahe Beziehungen zwischen Kohlehydraten und Eiweisskörpern anzeigt«.

Die Bildung von Furfurol aus Eiweisskörpern erklärt den von Seegen[2] gemachten Einwurf, dass die Eiweisskörper ebenfalls die Reaction mit α-Naphthol und concentrirter Schwefelsäure (H. v. Molisch'sche Reaction) geben. Auf die Abspaltung von Furfurol führt Udránszky auch zwei andere Eiweissreactionen zurück, nämlich die von Liebermann und Adamkiewicz. Seegen selbst sagt schon, dass es denkbar wäre, dass die concentrirte Schwefelsäure eine Spaltung der Eiweisskörper veranlasst, dass dabei Zucker auftritt, der durch die Reaction angezeigt wird. Aber A. Günther, G. de Chalmot und B. Tollens[3] berichten, dass Eiweissstoffe (Caseïn, von Kohlehydraten freies Pferdefleischpulver) bei der Destillation mit Salzsäure stets nur Spuren von Furfurol gaben. Nur die ersten Tropfen des Destillates gaben mit Anilinacetatpapier schwache Röthung. Für die Annahme von merklichen Mengen von Pentosegruppen in Eiweissstoffen liegt daher nach Ansicht dieser Forscher ebenso wenig Positives vor, wie für die Annahme erheblicher Mengen von Hexakohlenhydraten.

Anschliessend an ein Referat über Bondzynski's und Zoja's Untersuchungen der Eiweissoxydationsproducte mit Kaliumpermanganat macht Andreasch[4] folgende Bemerkung: »Maly hat bei stärkerer Oxydation des Eiweisses oder der Oxyprotsulfonsäure einen neuen Körper, die Peroxyprotsulfosäure, erhalten. Dieselbe lieferte ihm bei der Spaltung durch Barythydrat unter Anderem das Barytsalz einer Säure, welche er gleichzusammengesetzt mit Glycerinsäure gefunden und als Isoglycerinsäure bezeichnet hat. Die doppelte Formel minus

[1] Zeitschrift für physiol. Chemie, XII, 355—395 und XIII, 248—263.

[2] Centralblatt für medicin. Wissenschaften, 1886, Nr. 44 und 45.

[3] Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., XXV, 2569—2572.

[4] Maly's Jahresber. für Thierch., XXIV, S. 12.

Digitized by Google

2 Atomen H würde zur Formel der Zuckersäure oder einer Isomeren führen; sollte hier vielleicht das erste Mal ein wahres Derivat der Kohlehydrate aus dem Eiweissmolekül in grösserer Menge erhalten worden sein? Eine Nachprüfung und Untersuchung dieser Verhältnisse mit reinem Eialbumin wäre sehr am Platze.«

Ich komme nun zu einer Reihe von Untersuchungen, an welche sich die meinigen anschliessen (Pavy), welche zum Theile mit den meinigen zeitlich und auch in Bezug auf die Spaltungsproducte in den Resultaten zusammenfallen (Müller).

Durchaus vom Standpunkte eines Diabetesforschers und Physiologen machte Pavy,[1] dem ich die erste Aufmunterung zum Studium dieser Frage verdanke, chemische Versuche, welche die glykoside Natur des Eiweisses erweisen sollen. Er arbeitete mit coagulirtem, also ovomukoidfreiem Eiweiss. Dieses wurde mit 10% Kalilauge gekocht, mit Essigsäure neutralisirt, stark eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt; es resultirte eine gummiartige Masse, die an Landwehr's thierisches Gummi erinnert. Sie gibt wie letzteres eine Kupferverbindung, aus welcher man mit Salzsäure und Alkohol das Gummi isoliren kann. Der Körper ist diffusibel. Mit Mineralsäuren gekocht, verwandelt er sich in eine Kupfersalze reducirende Substanz, ebenso beim Erhitzen auf 150° C. eine halbe Stunde lang im Autoclaven. Das Saccharificirungsproduct gibt mit Phenylhydrazin und Essigsäure eine reichliche Menge von Krystallen.

Ebenso kann man aus coagulirtem Eiweiss Osazonkrystalle erhalten, wenn man es vorerst mit 10% Schwefelsäure kocht. Angeblich soll auch durch Verdauung mit Pepsin und Salzsäure aus dem Eiweiss ein Körper abgespalten werden, welcher direct ein Osazon liefert. Merkwürdigerweise verdaut Pavy mit Pepsin bei 54° C. durch $8^1/_2$ Stunden. Ich werde auf diesen Versuch noch zurückkommen.

Nach Pavy ist die gummiartige Masse optisch inactiv; sie wurde nicht analysirt. Hingegen analysirte R. Ling[2] das

---

[1] Proceedings of the Royal Society, vol. 54, p. 53. Physiology of the carbohydrates. London, 1894.

[2] Pavy, Epicriticism. Physiology of the carbohydrates. London, 1895.

Digitized by Google

nach Pavy's Methode dargestellte, ebenfalls inactive Osazon. Es schmilzt bei 207—208°, und die Analysenresultate stimmten für die Formel $C_6H_{10}O_4(N_2H.C_6H_5)_2$. Nach öfterem Umkrystallisiren wurde der Schmelzpunkt bei 210—212° gefunden.

Auch Krawkow[1] konnte Pavy's Angaben bestätigen. Er arbeitete mit sorgfältig von Mukoid befreitem Eiweiss. Nach Kochen mit Säuren erhielt er Reduction, sowie Osazonkrystalle mit dem Schmelzpunkte 183—185°.

Gar nicht einwandsfrei sind die Untersuchungen von Heinrich Weydemann[2] und sind daher nur mit grosser Vorsicht für das Albumin selbst auszulegen. Er ging nach Pavy vor und fällte dann das »thierische Gummi« als Kupferverbindung. Nach Aufspalten dieser und Ausfällen mit Almen'schem Reagens erhielt er eine sehr hygroskopische, braune, zähe Substanz, die schwer filtrirbar war, circa 11% Asche enthielt und circa 5% N, auf aschefreie Substanz gerechnet. Aus 500 *g* Eiweiss hatte er 1·8 *g* Substanz erhalten. Verfasser selbst gibt zu, dass die Pavy'sche Methode der seinigen überlegen ist.

Wie nun F. Müller mittheilt,[3] hat nun Weydemann eine bessere Methode zur Darstellung des »thierischen Gummis« aus Eiweiss, welche aber an citirter Stelle nicht angegeben wird. Das thierische Gummi wird dabei als ein schneeweisses amorphes Pulver erhalten, das beim Kochen mit Säuren 60 bis 80% reducirender Substanz liefert. Es zeigt die Eigenschaften einer Säure und hat einen Stickstoffgehalt von 8—10%. Die Hoffnung, auf diesem neuen Wege zu einem gut definirten Körper von constanter Zusammensetzung zu kommen, hat sich aber nicht erfüllt. Auch gab das Präparat stets noch in geringem Grade die Biuretreaction.

Im Gegensatze zu Krawkow und Weydemann, welche positive, wenn auch nur theilweise einwandfreie Resultate erhalten hatten, die Darstellbarkeit und den Nachweis von sogenanntem Kohlehydrat im Eiweiss betreffend, kam John

---

[1] Pflüger's Archiv für die ges. Physiologie, 1896, Bd. 65.

[2] Inauguraldissertation: Über das thierische Gummi und seine Darstellbarkeit aus Eiweiss. Marburg, 1896.

[3] Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg, Nr. 6, Juli 1898.

Digitized by Google

G. Spenzer[1] im Drechsel'schen Laboratorium zu Bern zu einem durchaus negativen Resultate. Er konnte aus sorgfältig gereinigtem Eiweiss nach Pavy's Methode keine Substanz abspalten, welche nach Kochen mit Mineralsäuren alkalische Kupferlösungen reducirte oder ein Osazon bildete. Er führt alle von seinen Vorgängern auf diesem Arbeitsgebiete erhaltenen Resultate auf Verunreinigungen des Ausgangsmateriales mit Ovomukoid zurück.

Die Pavy'schen Versuche wurden aber zum grossen Theile durch eine neuere Untersuchung von Eichholz, unter Leitung von Sheridan Lea,[2] bestätigt. Dieser Forscher bekam aus reinem Eieralbumin Osazonkrystalle mit dem Schmelzpunkte 205° C. Hingegen konnte er aus reinem Serumalbumin und reinem Caseïn keine reducirende Substanz und kein Osazon erhalten.

Es erübrigt noch, auf eine Arbeit von Hofmeister[3] einzugehen, welche in einer bestimmten Beziehung zu unserem Thema steht. Bei Jodirung des krystallisirten Eiweisses mit Jodkalium, jodsaurem Kalium und Schwefelsäure spaltete sich ein stickstofffreier Complex ab, welcher als Kohlehydrat anzusehen ist, ein anderer Kohlehydratcomplex bleibt aber im Jodalbumin. Das krystallisirte Eieralbumin ist unerwartet reich an Kohlehydrat und liefert nach Kochen mit Säuren viel Osazon, so dass Hofmeister den Kohlehydratgehalt auf etwa 15% schätzt.

Auf die interessanten Untersuchungen von Müller und seinem Schüler Seemann über die reducirende Spaltungsproducte von Mucin und Eiweiss werde ich bei Besprechung der von mir erhaltenen identischen Spaltungsproducte ausführlich zu sprechen kommen.

Während der Niederschrift dieser Mittheilung erschien noch eine mit meinen Resultaten, sowie mit denen aller anderen Forscher nicht übereinstimmende vorläufige Mittheilung von Otto Weiss.[4] Er bekam nach Pavy's Methode einen Körper

[1] Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie, XXIV, S. 354.

[2] Journal of physiology, XXIII, 3, p. 163, 26. Juli 1898.

[3] Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie, 1898, XXIV, S. 169.

[4] Centralblatt für Physiologie, XII, 15.

Digitized by Google

mit 1·8% N und 1·2% Asche. Dieser war optisch inactiv, doch wurde er durch Kochen mit Säuren in einen optisch activen, und zwar linksdrehenden übergeführt. Das Osazon hatte einen Schmelzpunkt von 179—191° C. Das Destillat der Substanz mit Salzsäure gab keine Furfurolreaction, sondern die Reactionen des Methylfurfurols. Der Körper ist also Methylpentose $C_6H_{12}O_5$, ein der Rhamnose isomerer Körper. Es gelang ihm später, die Pentose selbst in farblosen monoklinen Krystallen zu gewinnen, welche bei 91—93° C. schmolzen, sich in Alkohol und Wasser leicht lösten und frei von Stickstoff waren.

Es bleibt jedenfalls ungemein auffällig, dass aus einer optisch inactiven Substanz eine optisch active durch blosses Kochen mit Säure entsteht. Eine Analogie hiefür existirt nicht.

Meine eigenen Versuche, welche sich auf einen Zeitraum von zweieinhalb Jahren erstrecken, so dass ein grosser Theil der in der Einleitung angeführten Untersuchungen zeitlich mit den meinigen zusammenfällt, gingen von folgender Überlegung aus. Wenn Pavy's Befund richtig war, so musste man nicht nur bei alkalischer Spaltung, sondern auch bei den peptischen und tryptischen Spaltungen des Eiweissmoleküls, welche ja mit einem mehr oder minder tiefen Zerfall und Abbau des grossen Moleküles einhergehen, auf Substanzen stossen, welche mit dem Pavy'schen Kohlehydrat identisch sind. Nach den angeführten Untersuchungen schien es sich um ein Polysaccharid zu handeln, welches erst nach Kochen mit Mineralsäuren ein reducirendes Product (Zucker) liefert. Dieses Polysaccharid war unter den alkoholunlöslichen Spaltungsproducten zu suchen. Die Frage, welche ich mir vorerst stellte, war, diese Muttersubstanz der reducirenden Körper zu isoliren und deren Natur festzustellen, bevor ich die Spaltungsproducte derselben, über welche wir schon einige Anhaltspunkte haben, untersuchte.

Pavy[1] führt einen Versuch, welchen er als Beweis für die Kohlehydratabspaltung aus Eiweiss ansieht, an, wobei aus

---

[1] Physiology of carbohydrates. London, 1894, p. 49. Cleavage of Carbohydrates from proteid matter by digestive ferment action.

Digitized by Google

reinem Eiweiss mit Pepsin und 0·2% Salzsäure bei 54° C. ein Zucker abgespalten wurde, welcher ein krystallisirtes Osazon gab. Das Behandeln von Eiweiss mit 0·2% Salzsäure bei gleicher Temperatur gab kein solches Resultat.

Es war vor Allem an diesem Versuche methodisch sehr auffällig, dass dieser Forscher bei einer so hohen Temperatur mit Pepsin verdaute, bei welcher das Pepsin schon durch das Erwärmen zerstört werden kann. Das Optimum der Temperatur ist ja bekanntlich 37° C. Ferner war es auffällig, dass Pavy einen Zucker erhielt, während uns eine kohlehydratabbauende (diastatische) Wirkung des reinen Pepsinenzyms nicht bekannt war. Ich wiederholte diesen Versuch mit der nothwendigen Modification, dass die richtige Verdauungstemperatur eingehalten wurde.

Von Globulinen durch Filtration nach vorhergehender Verdünnung und Neutralisation befreites Hühnereiweiss wurde in schwach mit Essigsäure angesäuertes, kochendes Wasser in dünnem Strahle eingegossen, coagulirt, filtrirt und mit heissem Wasser auf dem Filter gewaschen, hierauf unter der Schraubenpresse trocken gepresst, fein zerrieben in siedendes Wasser gebracht, filtrirt und gewaschen, bis das Filtrat keine Reaction mit alkalischer Bleilösung auf Schwefel mehr gab und keine Eiweissreaction mehr zeigte. Das mehrmalige Abpressen entfernt das anhaftende Ovomukoid viel besser, als das lange Waschen des Eiweisscoagulums mit Wasser.

Das so dargestellte, möglichst reine, von Ovomukoid und Zucker befreite Eiweiss wurde zu den meisten in der Folge beschriebenen Versuche verwendet.

Als ich nun 50 *g* reines Eiweiss mit 2‰ Salzsäure und Pepsin[1] verdaute, konnte ich selbst nach 14tägigem Verdauen mit Phenylhydrazin keine Osazonkrystalle erhalten. Vielleicht

[1] Das Pepsin muss sehr sorgfältig für solche Versuche gereinigt werden. Die käuflichen Präparate werden zumeist mit Stärke oder Milchzucker beschwert und haltbar gemacht. Ich verwendete nach Durchprüfung verschiedener Präparate sogenanntes Pepsinum absolutum (Finzelberg) und Pepsinum crystallis. (Parke, Davis & Co.) Es müssen auch diese Präparate durch Dialyse gereinigt werden, nachdem man sich vorher überzeugt, dass sie keine bei der Fabrication zugesetzten Kohlehydrate enthalten.

Digitized by Google

ist Pavy's Resultat nicht auf einen Beobachtungsfehler, sondern auf die Anwesenheit einer Zuckerart im verwendeten Pepsinpräparat zurückzuführen.

Da ich nach meiner Überlegung aber ein Polysaccharid finden musste, so habe ich unter den Verdauungsproducten nach einem solchen gesucht. Insbesonders in der nach der Kühneschen Nomenclatur als »Deuteroalbumose« bezeichneten Gruppe von peptischen Verdauungsproducten des Eiweisses fiel mir der Reichthum an Substanzen auf, welche Kohlehydratreactionen gaben. Der besonders intensive Ausfall der H. v. Molisch'schen Probe mit α-Naphthol und concentrirter Schwefelsäure bei der nach meiner Methode[1] mit Kupfersulfat und Ferrocyanbaryum dargestellten »Deuteroalbumose« veranlasste mich, diese weiter zu untersuchen. Wenn man diese Deuteroalbumose kurze Zeit mit verdünnter Mineralsäure kocht, erhält man hierauf eine reichliche Reduction von Fehling'scher Lösung und nach Behandeln mit Phenylhydrazin und Essigsäure eine reichliche Menge von schönen Osazonkrystallen. Ich musste mir nun die Frage aufwerfen, ob die »Kohlehydratgruppe« hier noch im Molekül der »Deuteroalbumose« enthalten ist, oder ob nicht schon etwa eine Abspaltung eingetreten und hier ein Gemenge von Körpern mit Eiweissreactionen und von Körpern mit den Eigenschaften eines Kohlehydrates vorliegt. Ich versuchte eine Trennung mittelst Gerbsäure. Die reine Deuteroalbumose wurde mit Tannin unter Vermeidung eines grossen Überschusses gefällt, die überschüssige Gerbsäure mit essigsaurem Blei entfernt, das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff niedergeschlagen, das Filtrat eingeengt und mit absolutem Alkohol gefällt. Beim Wiederholen dieses Reinigungsverfahrens gelang es, ein weisses Pulver zu erhalten, welches weder Millon'sche, noch Biuretreaction gab, in verdünnter Lösung eine prachtvolle Molisch-Reaction zeigte und nach dem Kochen mit Mineralsäuren Kupferoxyd in alkalischer Lösung reducirte, sowie ein krystallisirtes Osazon gab. Die Substanz selbst gab eine starke Stickstoffreaction nach Lassaigne, spaltete aber beim Kochen mit kaustischer Lauge kein Ammoniak ab. Sie erwies sich aber als reich an Asche.

[1] Monatshefte für Chemie, 1898, XVIII, S. 433.

Digitized by Google

Die Mühseligkeit der Darstellung grösserer Quantitäten von Deuteroalbumose aus reinem Eiweiss, sowie der Aschengehalt der Substanz veranlassten mich, dieselbe nach anderen Methoden rein darzustellen und das ursprüngliche Verfahren bald zu verlassen.

Es gelang mir, nach den folgenden Methoden die gleiche Substanz rein darzustellen und deren physikalische und chemische Eigenschaften zu studiren.

Darstellung der Muttersubstanz des reducirenden Körpers aus Eiweiss durch Kochen mit Barytwasser.

Bei Wiederholung der Pavy'schen Versuche ergaben sich folgende Resultate. Es wurde reines Eiweiss mit 10% Kalilauge gekocht, hierauf mit Essigsäure neutralisirt, filtrirt, eingeengt und der Syrup nach vorhergehendem Zusatze von gleichem Volum Alkohol in das zehnfache Volum absoluten Alkohols gegossen. Der Niederschlag war reich an Asche und gab eine sehr starke Biuretreaction; wenn man aber die alkoholische Lösung abdampfte, so konnte man auch im Rückstande noch mittelst der Molisch-Reaction einen starken Gehalt an »Kohlehydrat« nachweisen. Es gelingt aber nicht, mittelst Gerbsäure das nach Pavy dargestellte Kohlehydrat frei von Substanzen zu erhalten, welche die Biuretreaction geben; überdies enthält die so erhaltene Substanz reichlich Asche. Ich wählte daher ein neues Verfahren, das auf Ausfällung mittelst Blei und Ammoniak beruht, welche ein reineres Präparat, sowie eine bessere Ausbeute versprach, da ja beim Pavy'schen Verfahren ein Theil der Substanz in Alkohol gelöst bleibt.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigtes Eiweiss wurde mit der Hälfte seines Gewichtes an Ätzbaryt in der entsprechenden Menge Wasser sechs Stunden lang gekocht. Nach dieser Zeit ist das coagulirte Eiweiss völlig gelöst. Man lässt erkalten, filtrirt von dem Niederschlag ab und fällt den Baryt mit verdünnter Schwefelsäure aus, filtrirt vom schwefelsauren Baryt ab, fällt mit essigsaurem Blei, filtrirt vom Bleiniederschlag und überzeugt sich, dass genügende Mengen von Blei in Lösung sind; man setzt nun so lange Ammoniak hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht; diesen lässt man gut

Digitized by Google

absetzen, decantirt ihn mit ammoniakhältigem Wasser, bringt ihn auf ein Filter und saugt ihn mittelst der Pumpe ab. Hierauf nimmt man ihn vom Filter, vertheilt ihn in ammoniakalischem Wasser, schüttelt gut durch und filtrirt die Bleiverbindung wieder. Der mit Wasser ammoniakfrei gewaschene Bleiniederschlag wird nun mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat wurde zum Syrup eingeengt, in absoluten Alkohol eingegossen und die weisse Fällung untersucht. Diese erwies sich als sehr aschearm, stark stickstoffhaltig, gab aber noch die Biuretreaction. Die Substanz wurde wieder in Wasser gelöst und mit einem geringen Überschusse von Tannin versetzt, vom überschüssigen Tannin mit essigsaurem Blei[1] befreit und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entbleit. Dieses Verfahren muss öfters wiederholt und schliesslich, wenn die Lösung nur noch eine ganz schwache Biuretreaction gibt, mit einigen Tropfen Tannin versetzt werden, wobei erst nach Stunden ein flockiger Niederschlag ausfällt. Man erhält dann beim Ausfällen mit absolutem Alkohol und Waschen mit Äther eine schneeweisse, nicht hygroskopische Substanz, welche sich unter dem Mikroskope als undeutlich krystallisirt erwies, sehr aschearm war und reichlich Stickstoff enthielt. Sie ist in Wasser sehr leicht löslich, die Lösung reagirt schwach sauer, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Äther. Sie gibt mit α-Naphthol und Schwefelsäure eine äusserst intensive Reaction, reducirt weder Kupfer-, noch Wismuthsalze in alkalischer Lösung, gibt keine Biuret- und keine Millon'sche Reaction.

Die Substanz bräunte sich bei 160° C. leicht und zersetzt sich bei 200°, ohne zu schmelzen.

Wenn man die wässerige Lösung mit Kali und Kupfervitriol versetzt, so bekommt man eine hellblaue Fällung, welche sich beim Kochen nicht verändert. Mit Benzoylchlorid und Lauge liess sie sich aus ihrer Lösung wieder abscheiden.

Wenn man die wässerige Lösung mit verdünnter Mineralsäure kochte, so reducirte sie äusserst intensiv Fehling'sche Lösung, sowie das Nylander'sche Reagens.

[1] Bleioxydhydrat statt essigsaurem Blei zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da man in Folge Bildung der unlöslichen Bleiverbindung der Substanz grosse Verluste an dieser erleidet.

Digitized by Google

Zur Entscheidung der Frage, ob der Substanz Zucker mit 6 C oder mit 5 C zu Grunde liegen, wurden folgende Versuche gemcaht.

Eine Quantität der Substanz wurde vorerst mit einer mit Phloroglucin gesättigten, rauchenden Salzsäure erhitzt. Ich konnte aber weder eine Rothfärbung, noch die Abscheidung eines Niederschlages erzielen.

Es wurden hierauf 0·4 *g* der Substanz mit 12% Orthophosphorsäure sechs Stunden lang unter Ersatz des abdestillirten Wassers destillirt. Im Destillate liess sich mit den üblichen Reagenzien kein Furfurol nachweisen.

Beide Versuche sprachen gegen die Annahme eines Pentosencharakters dieser Substanz, sowie auch dagegen, dass es sich um eine Glykuronsäureverbindung handelt. Diese Constatirung ist um so wichtiger, als sich aus einzelnen Nukleoproteïden und Nukleïnen Pentosen abspalten lassen.

So lange meine Substanz noch nicht rein war, konnte ich eine optische Activität derselben mit den gewöhnlichen Zuckerapparaten nicht beobachten. Die ganz reine Substanz erwies sich aber als optisch activ, und zwar als rechtsdrehend. Pavy's Substanz, beziehungsweise der aus ihr dargestellte Zucker erwies sich bei der Untersuchung durch Sheridan Lea in Cambridge[1] als inactiv; wenn überhaupt eine Drehung bemerkbar war, so handelte es sich um eine Linksdrehung, die aber 0·1 *g* nicht überstieg. Auch Weydemann[2] konnte keine Drehung des polarisirten Lichtes constatiren, meint aber, dass es nicht ausgeschlossen sei, dass bei der geringen Menge der von ihm erhaltenen Substanz die auf Drehung geprüfte Lösung nicht concentrirt genug war, um eine Drehung deutlich zu machen.

Auch Otto Weiss[3] will aus Eiweiss eine inactive Substanz nach dem Pavy'schen Verfahren abgespalten haben.

Die Drehungsbestimmung wurde mit einer bei 100° C. getrockneten Substanz mit dem grossen Lippich'schen Polarisationsapparate bei Bromnatriumbeleuchtung vorgenommen.

[1] Pavy, l. c. p. 40.

[2] Dissertation: Über das sogenannte thierische Gummi, S. 23.

[3] Centralblatt für Physiologie, XII, 15.

Digitized by Google

0·6822 *g* Substanz mit 0·6% Asche, also 0·6782 *g* aschefreie Substanz, wurden in 50 cm^3 Wasser gelöst.

Bei der Beobachtung im 2 *dm*-Rohre zeigte sich bei mehreren Ablesungen übereinstimmend eine Rechtsdrehung von 0·82°, was ergibt:

$$\alpha_d = +30{\cdot}22.$$

Die Stickstoffbestimmungen dieser Substanz aus verschiedenen Darstellungen ergaben:

I. 0·1618 *g*, bei 100° C. getrocknet, aschefreie Substanz 0·1594 *g*, gaben nach Dumas $V = 11{\cdot}5\ cm^3$, $T = 23°$, $B = 750\ mm$, was 0·0128 *g* N oder 8·007% N entspricht.

II. 0·1762 *g*, aschefrei gerechnet 0·1764 *g*, gaben nach Dumas $V = 13{\cdot}5\ cm^3$, $B = 749\ mm$, $T = 16°$, was 0·0145 *g* N oder 8·22% N entspricht.

III. 0·1703 *g* Substanz, aschefrei gerechnet 0·1693 *g*, gaben nach Dumas $V = 12\ cm^3$, $T = 19°$, $B = 748\ mm$, was 0·01357 *g* N oder 8·01% N enspricht.

IV. 0·2015 *g* Substanz, aschefrei gerechnet 0·2001 *g*, gaben nach Dumas $V = 13{\cdot}5\ cm^3$, $T = 22°$, $B = 749\ mm$, was 0·0151 *g* N oder 7·54% entspricht.

Die Elementaranalyse der Substanz II ergab:

0·1396 *g* Substanz, aschefrei, mit Asche 0·1428 *g*, gaben 0·1866 *g* CO_2 und 0·0918 *g* H_2O, entsprechend 0·0509 *g* C und 0·0102 *g* H oder 42·57% C und 7·30% H.

Die Elementaranalyse der Substanz III ergab:

0·1919 *g* Substanz, aschefrei gerechnet 0·1903 *g*, gaben 0·2964 *g* CO_2 und 0·1358 *g* H_2O, entsprechend 0·0808 *g* und 0·0151 *g* H oder 42·39% C und 7·92% H.

Die Zusammenstellung der Resultate ergibt:

	Gefunden in Procenten				Berechnet für $2(C_6H_9O_4.NH_2)+H_2O$
	I.	II.	III.	IV.	
C	—	42·57	42·39	—	42·34
H	—	7·30	7·92	—	7·59
N .....8·007		8·22	8·01	7·54	8·23
Berechnet O	—	41·91	41·68	—	41·43

Digitized by Google

Die Resultate der Elementaranalysen meiner reinsten Substanzen führen dahin, den aus dem Eiweiss abgespaltenen Körper als ein stickstoffhaltiges Polysaccharid anzusehen, welches am allerwahrscheinlichsten ein Biose ist. Als Monose, welche dieser Substanz zu Grunde liegt, muss ein Chitosamin oder ein ihm isomerer Körper gedacht werden. Dann führt diese Überlegung zur Annahme eines Polysaccharids $n(C_6H_9O_4.NH_2) + H_2O$. Nach den Elementaranalysen nähert sich der Werth für n am meisten der Zahl 2. So lange die Constitution nicht ganz feststeht, schlage ich vor, den Körper »Albamin« zu nennen.

Zur Unterstützung meiner Ansicht über die Constitution führe ich meine, sowie Müller's und Seemann's Studien über die Spaltungsproducte an.

Wenn man das reine Albamin mit verdünnter Säure kocht und die Lösung am Wasserbade einengt, bekommt man einen nicht krystallisirenden, in Alkohol löslichen Syrup, welcher sich stark bräunt und beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure stark zersetzt.

Wenn die mit Säure verzuckerte Substanz mit Essigsäure und Phenylhydrazin behandelt wurde, so gab sie (erst nach längerem Kochen) eine gute Ausbeute an einem schön krystallisirten Osazon, welches nach häufigem Umkrystallisiren bei 204° C. schmolz. Das Osazon war in Alkohol schwer löslich. Das Phenylglukosazon schmilzt bei 205° C.

Die verzuckerte Substanz wurde mit Benzoylchlorid und Lauge verestert, der frische Ester in Äther gelöst. Beim Abdunsten des Äthers krystallisirten in Besenreiserform angeordnete Nadeln einer schönen weissen Substanz heraus, welche, vom Syrup abgesaugt und mit wenig Äther und Alkohol gewaschen, sich als stark stickstoffhaltig erwies und $F = 195°$ C. zeigte. Die restirende Substanz war ein Syrup, welcher aus absolutem Alkohol, Eisessig etc. nicht krystallisirte. Ich schloss den Syrup mit Essigsäureanhydrid in ein Rohr ein und erhitzte im Wasserbade bei 100° C. vier Stunden lang.[1] Die Substanz

[1] Einen analogen Vorgang benützte E. Baumann, um aus dem Estergemenge der benzoylirten Glykose möglichst viel Pentabenzoylglykose zu erhalten.

Digitized by Google

hatte sich etwas verfärbt. Sie wurde über Ätznatron unter die Glocke gebracht, wo nach mehreren Tagen ein grosser Theil des Syrups sich in eine Krystallmasse verwandelt hatte; die gereinigten Krystalle zeigten einen Schmelzpunkt von 193 bis 194° C. Der Schmelzpunkt des Tetrabenzoylglukosamins (Baumann) beträgt 195° C.

Diese meine vorläufigen Resultate stehen in engen Beziehungen zu den bereits erwähnten Untersuchungen von Müller[1] und Seemann.[2]

Müller ist es gelungen, aus Mucin nach Kochen mit Säuren eine Benzoylverbindung abzuscheiden, welche zwischen 203 bis 212° schmolz und deren Elementaranalyse Werthe zwischen Tetra- und Pentabenzoylglukosamin gab. Aus der Benzoylverbindung konnte er eine Substanz abscheiden, welche nach ihrer Elementaranalyse, ihrer Drehung und ihrer Krystallform anscheinend mit dem salzsauren Glukosamin identisch ist. Doch unterschied es sich vom Glukosamin in Bezug auf das Osazon. Dieses war optisch inactiv und hatte einen Schmelzpunkt von 192—196°. Emil Fischer, welcher es untersuchte, sprach sich bestimmt dahin aus, dass es vom Glukosazon verschieden und glaubt in ihm Galaktosazon zu erkennen. Seemann konnte nach einem analogen Verfahren aus sorgfältig gereinigtem Eiweiss nach Kochen mit Säure ebenfalls salzsaures Glukosamin darstellen, dessen Osazon zwischen 199—203° schmolz. Seemann schätzt den Gehalt des Albumins an dieser reducirenden Substanz auf 9%.

Wenn auch alle diese Untersuchungen noch nicht völlig exact den Beweis für die Annahme, dass jenes Chitosamin, welches aus Chitin abgespalten wird, die Grundlage des von mir erhaltenen polymeren Körpers bildet, so ist die Wahrscheinlichkeit jedenfalls gross; wenn nicht das Chitosamin selbst, so kann es sich jedenfalls nur um einen ihm isomeren Körper handeln.

---

[1] Sitzungsberichte der Gesellschaft zur Beförderung der gesammten Naturwissenschaften zu Marburg, Nr. 6, Juli 1898.

[2] Boas'sches Archiv für Verdauungskrankheiten, IV. Bd., 3. Heft, 29. October 1898.

Digitized by Google

Scheinbar spricht dagegen, dass ich nach Verzuckern mit Säure nicht direct salzsaures Chitosamin erhalten, welches aus Chitin durch langes Kochen mit concentrirter Salzsäure quantitativ erhalten wird. Es verhält sich aber hier ganz anders. Schon das Chitosan, welches nur noch eine Acetylgruppe hat, verhält sich nicht mehr der Salzsäure gegenüber so resistent, wie das Chitin, und es kommt bei der Verzuckerung zu einer secundären Zersetzung.[1]

Ich bin jetzt mit dem weiteren Studium der Spaltungsproducte, sowie mit der Durcharbeitung eines Verzuckerungsverfahrens beschäftigt, bei welchem eine secundäre Zersetzung anscheinend ausgeschlossen ist, und hoffe ich, demnächst darüber weitere Mittheilung machen zu können.

Ich will noch bemerken, dass das Verzuckerungsproduct von Pavy nicht krystallisirte, in absolutem Alkohol kaum löslich war, das Ansehen eines zuckerigen Extractivstoffes (sugary extractive) und einen ausgesprochenen Geruch nach gebranntem Zucker hatte.

Die Muttersubstanz des reducirenden Körpers ist mir noch nach den folgenden Verfahren aus dem Eiweiss abzuspalten gelungen. Die folgenden Versuche beweisen, dass es sich nicht etwa um ein Kunstproduct der Alkalieinwirkung, sondern um eine im Eiweissmolekül vorgebildete Gruppe handelt, welche an das Eiweiss locker gebunden und durch die Einwirkung sowohl der peptischen, als auch des tryptischen Enzyms losgelöst werden kann.

Darstellung der Muttersubstanz des reducirenden Körpers aus Eiweiss durch Verdauung mit Pepsin und Salzsäure.

Nach dem oben beschriebenen Verfahren gereinigtes Eiweiss wurde in 1·3% Salzsäure fein vertheilt und mit dialysirtem reinen Pepsin vierzehn Tage lang unter häufigem Umschütteln und Ersatz der verbrauchten Salzsäure im Brutofen bei 37·25° C. verdaut. Das neutralisirte und filtrirte Verdauungs-

---

[1] Araki, Hoppe-Seyler's Zeitschrift für physiolog. Chemie, 1895, XX, S. 507.

Digitized by Google

product wurde auf dem Wasserbade zum Syrup concentrirt und in die vierfache Menge absoluten Alkohols gegossen. Der zähe Niederschlag wurde mit absolutem Alkohol gewaschen, hierauf in Wasser gelöst und mit Sublimat gefällt. Man lässt 12 Stunden stehen, filtrirt vom Niederschlage ab und fällt im Filtrate das gelöste Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus, filtrirt vom Schwefelquecksilber, entfernt den Schwefelwasserstoff, indem man Luft durch die Lösung durchsaugt, neutralisirt genau und fällt nun mit essigsaurem Blei. Es entsteht ein geringer, hauptsächlich aus Chlorblei bestehender Niederschlag, welcher abfiltrirt wird. Durch Zusatz von Ammoniak fällt nun die Bleiverbindung des sogenannten Kohlehydrates, welche gut gewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Die vom Schwefelwasserstoff befreite Lösung gibt eine, wenn auch geringe Fällung mit Tannin; die Lösung wird von der überschüssigen Gerbsäure mit essigsaurem Blei befreit, mit Schwefelwasserstoff entbleit, in dieser Weise mehrere Male mit Tannin gereinigt, schliesslich concentrirt und in absoluten Alkohol eingegossen, die entstandene weisse Fällung mit absolutem Alkohol und absolutem Äther gewaschen. Man erhält eine undeutlich mikroskopisch krystallisirte Substanz, welche in allen ihren Eigenschaften mit der mittelst der im Vorhergehenden geschilderten Barytmethode übereinstimmt.

Durch Trypsinverdauung gelingt es ebenfalls die Substanz nach einer ähnlichen Methode darzustellen, doch ist mir bis nun die Reinigung nicht in der Weise gelungen, wie bei den mittelst Baryt oder Pepsin und Salzsäure dargestellten Präparaten.

Es wurde reines Eiweiss fein zerrieben und in 0·25% Natriumcarbonatlösung mit Trypsin versetzt. Alkoholische Thymollösung und Chloroform wurden in genügender Quantität zugesetzt, um während des Verdauungsprocesses die Fäulniss hintanzuhalten. Nach 14 Tagen wurde vom Unverdauten und den auskrystallisirten Verdauungsproducten abfiltrirt und die Lösung mit Sublimat ausgefällt, hierauf wie das Pepsinverdauungsproduct behandelt. Jedoch gelingt hier die schliessliche Reinigung mit Tannin nicht, da man keine Fällung in den Spaltungsproducten des Bleiniederschlages erzielen kann. Mit

Digitized by Google

einer Modification dieser Methode für das Verdauungsproduct des Eiweisses mit Trypsin bin ich beschäftigt.

Ich habe meine Untersuchungen über die Darstellung der Kohlehydratgruppe auch auf andere Eiweisskörper ausgedehnt; gegenwärtig kann ich erst über die Resultate der Fleischuntersuchung berichten. Ich verarbeitete amerikanisches Fleischpulver (Rückstand der Fleischextractfabrication) nach der oben beschriebenen Barytmethode. Dieses Pulver erwies sich dem Eiweiss gegenüber als recht arm an Kohlehydraten. Es gelang mir nach dieser Methode aus dem Fleische die in allen Reactionen gleiche Substanz, wie aus dem Hühnereiweiss darzustellen, doch ist es schwer ein ganz reines Präparat zu erhalten. Über Untersuchungen anderer rein dargestellter Eiweisskörper werde ich in der Folge berichten.

Die aus dem Eiweiss dargestellte kohlehydratartige Substanz wurde von Pavy nach ihren Reactionen mit Landwehr's thierischem Gummi verglichen. Weydemann, welcher schon den Stickstoffgehalt der Substanz kannte, bezeichnete sie geradezu als thierisches Gummi. Haben wir recht, diese beiden Substanzen für identisch zu halten?

Als thierisches Gummi wurde von Landwehr[1] ein stickstofffreies Kohlehydrat der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ beschrieben, welches er aus Metalbumin und aus einer Reihe verwandter Substanzen dargestellt hat. Die Landwehr'sche Substanz ist in allen ihren Reactionen mit der unserigen identisch. Es ist schwer anzunehmen, dass er den Stickstoffgehalt übersehen hat, da er ursprünglich immer N-haltige Producte erhielt und eine Methode zur Entfernung der nach seiner Ansicht von Eiweisskörpern herrührenden Stickstoffes suchte. Es war ihm auch bekannt, dass Pouchet[2] einen ganz ähnlichen Körper aus der Lunge dargestellt, welcher aber noch immer 5% N enthielt.

Loebisch[3] hat das thierische Gummi aus Sehnenmucin abgespalten und analysirt, ohne jedoch etwas vom Stickstoffgehalt zu erwähnen. Auch Hammarsten[4] erhielt aus *Helix*

[1] Zeitschrift für physiolog. Chemie, VIII, S. 122.

[2] Comptes-rendues, 1883, p. 1, Nr. 20 et 21.

[3] Zeitschrift für physiolog. Chemie, X. S. 40.

[4] Lehrbuch der physiolog. Chemie, III. Aufl.

Digitized by Google

Pomatia eine Substanz, welche die qualitativen Reactionen des thierischen Gummis gab und bei Prüfung mit der Lassaigne-schen Probe sich als stickstofffrei erwies. Aus Submaxillarmucin konnte er aber nie ein stickstofffreies Kohlehydrat abspalten. Folin,[1] welcher die Untersuchungen Landwehr's wiederholte, erhielt aber eine Substanz mit 2% Asche, welche C 47·60%, H 7·20%, N 9·84% enthielt. Andere Präparate enthielten 10·33% N und 12·4% N. Nach der Art der Darstellung des Landwehr'schen Gummis glaube ich annehmen zu können, dass es sich um einen mit dem unseren identischen Körper handelt, welcher aber zum Theil zersetzt, zum Theil verunreinigt mit anderen Spaltungsproducten zur Untersuchung gelangt.

Nach meinen Erfahrungen lässt sich von dem Albamin aus reinem Eiweiss nur circa 1% rein darstellen. Man erleidet aber in Folge der vielen Fällungen und Reinigungen erhebliche Verluste, so dass der Gehalt des Eiweisses an dieser Substanz viel höher zu schätzen ist. Seemann schätzt ihn auf 9%, Hofmeister auf 15%. Da Hofmeister anscheinend bei der Jodirung des Albumins einen N-freien Complex abtrennt, welcher als Kohlehydrat anzusehen ist, muss man die Frage aufwerfen, ob nicht im Eiweiss zwei verschiedene Kohlehydratcomplexe, ein stickstofffreier und ein stickstoffhaltiger, vorgebildet sind. Aus den Untersuchungen Seemann's, wie den meinen geht nur hervor, dass ein stickstoffhaltiger Kohlehydratcomplex vorhanden ist. Ich lasse die Frage nach einem zweiten Kohlehydratcomplex offen, wenngleich ich einem solchen bei meinen zahlreichen Untersuchungen bis nun nicht begegnen konnte.

Aus den Mengenverhältnissen, sowie aus der wahrscheinlichen Constitution dieses Körpers können wir jedoch den sicheren Schluss ziehen, dass keineswegs die sogenannte Kohlehydratgruppe des Eiweisse zur Lösung der Frage nach der Zuckerausscheidung beim schweren und experimentellen Diabetes herangezogen werden kann, es sich vielmehr dort nicht etwa um Abspaltung von im Eiweiss vorgebildetem Kohle-

[1] Zeitschrift für physiolog. Chemie, XXIII, 347.

Digitized by Google

hydrat, sondern um einen tiefgehenden Zerfall und synthetische Zuckerbildung unter Desamidirung des Eiweisses handelt. Ebenso muss der Zusammenhang zwischen den reducirenden Eigenschaften des Eiweisses und seiner peptischen Spaltungsproducte mit der Frage nach der Kohlehydratnatur des Eiweisses bestritten werden, weil man im Eiweiss keine reducirenden Monosen, sondern ein polymeres, nicht reducirendes, stickstoffhaltiges Polysaccharid findet.

Vom biologischen, sowie entwicklungsgeschichtlichen Standpunkte ist es jedenfalls sehr interessant, die engen Beziehungen, welche zwischen dem Eiweiss und den chitinhaltigen Gerüstsubstanzen der niederen Thiere bestehen und für welche die vorliegende Arbeit neue Beweise erbringt, kennen zu lernen, da das Chitin sich nur um drei Acetylgruppen von dem Albamin unterscheidet. Der endgiltige Beweis für die Identität der Substanzen kann nur erbracht werden, wenn es gelingt, durch Abspaltung aller drei Acetylgruppen des Chitins zu dieser Substanz zu gelangen.

Digitized by Google

Digitized by Google

Seite

XXV. Sitzung vom 1. December 1898: Übersicht 813

XXVI. Sitzung vom 9. December 1898: Übersicht 816

XXVII. Sitzung vom 15. December 1898: Übersicht 817

Fränkel S., Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung. (II. Mittheilung.) Über die Reindarstellung der sogenannten Kohlehydratgruppe des Eiweisses 819

Preis des ganzen Heftes: 2 fl. = 4 Mk.

Digitized by Google

Die Sitzungsberichte der mathem.-naturw. Classe erscheinen vom Jahre 1888 (Band XCVII) an in folgenden vier gesonderten **Abtheilungen**, welche auch einzeln bezogen werden können:

Abtheilung I. Enthält die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mineralogie, Krystallographie, Botanik, Physiologie der Pflanzen, Zoologie, Paläontologie, Geologie, Physischen Geographie, Erdbeben und Reisen.

Abtheilung II. a. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Mathematik, Astronomie, Physik, Meteorologie und Mechanik.

Abtheilung II. b. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Chemie.

Abtheilung III. Die Abhandlungen aus dem Gebiete der Anatomie und Physiologie des Menschen und der Thiere, sowie aus jenem der theoretischen Medicin.

Dem Berichte über jede Sitzung geht eine Übersicht aller in derselben vorgelegten Manuscripte voran.

Von jenen in den Sitzungsberichten enthaltenen Abhandlungen, zu deren Titel im Inhaltsverzeichniss ein Preis beigesetzt ist, kommen Separatabdrücke in den Buchhandel und können durch die akademische Buchhandlung Carl Gerold's Sohn (Wien, I., Barbaragasse 2) zu dem angegebenen Preise bezogen werden.

Die dem Gebiete der Chemie und verwandter Theile anderer Wissenschaften angehörigen Abhandlungen werden auch in besonderen Heften unter dem Titel: »Monatshefte für Chemie und verwandte Theile anderer Wissenschaften« herausgegeben. Der Pränumerationspreis für einen Jahrgang dieser Monatshefte beträgt 5 fl. oder 10 Mark.

Der akademische Anzeiger, welcher nur Original-Auszüge oder, wo diese fehlen, die Titel der vorgelegten Abhandlungen enthält, wird, wie bisher, acht Tage nach jeder Sitzung ausgegeben. Der Preis des Jahrganges ist 1 fl. 50 kr. oder 3 Mark.

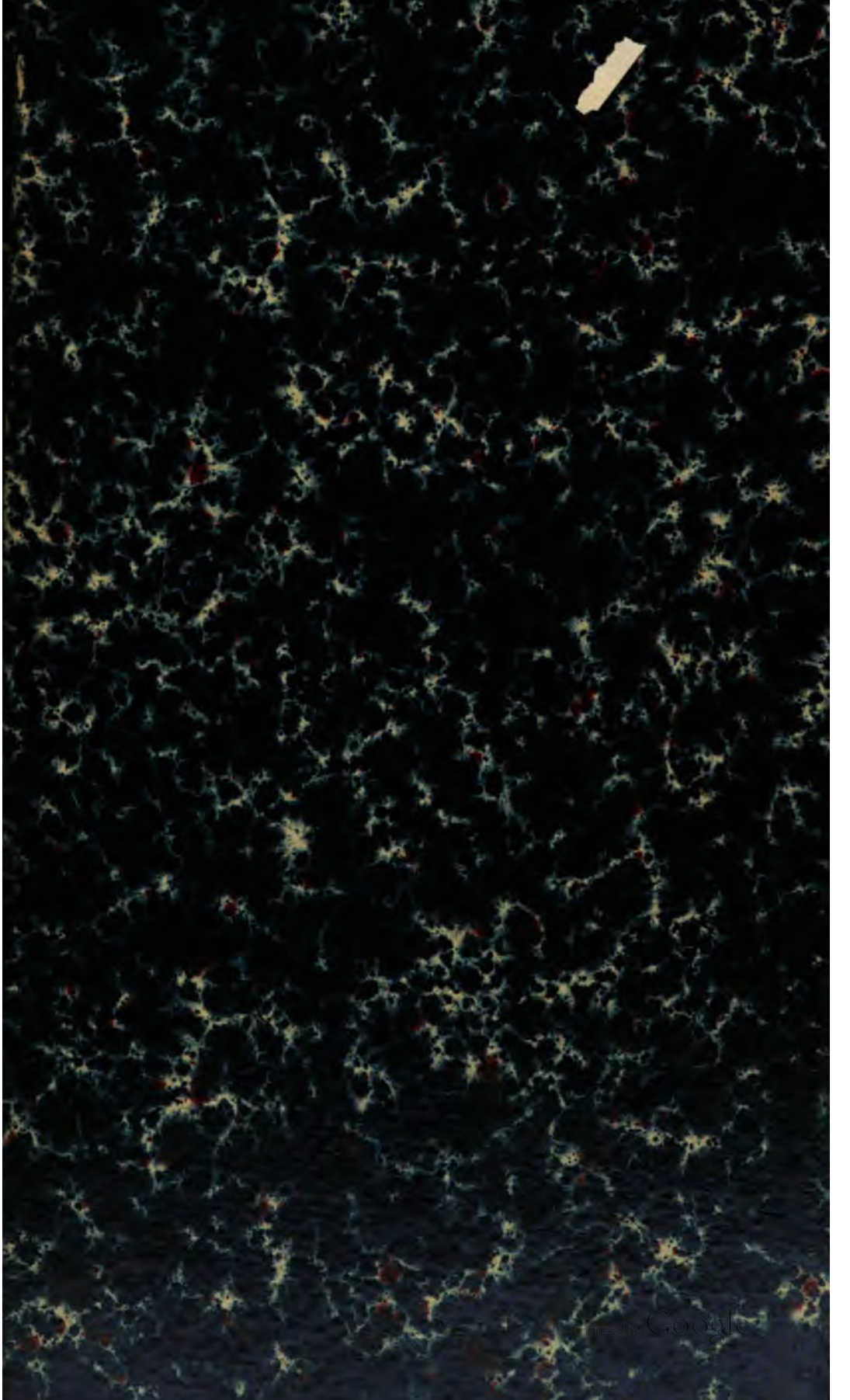
Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

3 2044 093 295 855

Digitized by Google